(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1829786 B
(45)授权公告日 2013.10.02

(21)申请号 200480021700.3
(22)申请日 2004.06.25
(30)优先权数据
186941/2003 2003.06.30 JP
070573/2004 2004.03.12 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.01.26
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2004/009397 2004.06.25
(87)PCT申请的公布数据
WO2005/000995 JA 2005.01.06
(73)专利权人 大日本油墨化学工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 松本隆 楠本哲生 川上正太郎
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王健
(51)Int.Cl.
C07D 311/58(2006.01)
G02F 1/13(2006.01)
C07C 13/28(2006.01)
C09K 19/34(2006.01)
(56)对比文件
JP 2001-97969 A,2001.04.10, 全文.
JP 5-25158 A,1993.02.02, 全文.
JP 2002-69449 A,2002.03.08, 全文.
EP 1191083 A1,
审查员 张浥静

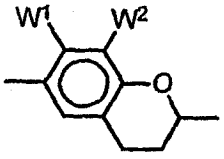
权利要求书2页 说明书39页 附图2页

(54)发明名称

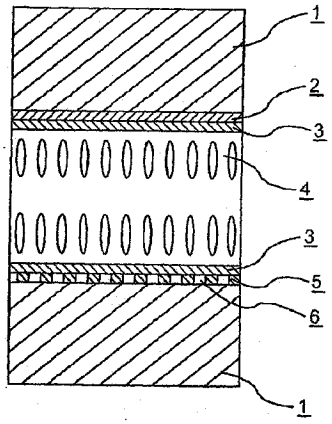
色满衍生物及含有该化合物的液晶组合物

(57)摘要

本发明提供介电常数各向异性值是负，其绝对值大的液晶化合物，提供以该化合物为构成要素的垂直取向方式、IPS等介电常数各向异性值是负的液晶显示元件。液晶显示元件，其具有在一对基板间夹持液晶组合物的结构，至少具有取向控制层、透明电极及偏振片，其特征在于：所述液晶组合物含有至少一种具有通式(A)所示部分结构的化合物，介电常数各向异性是负值。

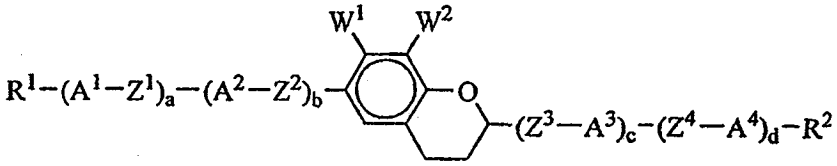


(A)（式中，W^1及W^2各自独立地表示氟原子、氯原子、$-CF_3$、$-CF_2H$、$-OCF_3$或$-OCF_2H$）。



CN 1829786 B

1. 通式 (1) 表示的液晶化合物，



(1)

式中，R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、C_{2-5} 的烷基，存在于这些基团中的 1 个 CH_2 基可以被氧原子置换；

A^1、A^2、A^3 及 A^4 各自独立地表示反式 -1,4- 亚环已基，存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子置换、或 1,4- 亚苯基；

Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$ 或单键，当 A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 各存在多个时，这些可以相同也可以不同；

a、b、c 及 d 各自独立地表示 0 或 1；

W^1 及 W^2 各自独立地表示氟原子。

2. 权利要求 1 所述的液晶化合物，其中，在上述通式 (1) 中，a、b、c 与 d 的合计表示 1 或 2。

3. 含有至少 1 种权利要求 1 ～ 2 任一项所述的液晶化合物的液晶组合物。

4. 权利要求 3 所述的液晶组合物，其中含有至少 1 种通式 (2) 表示的化合物，

$R^3-B^1-Y^1-(B^2-Y^2)_p-R^4$　　(2)

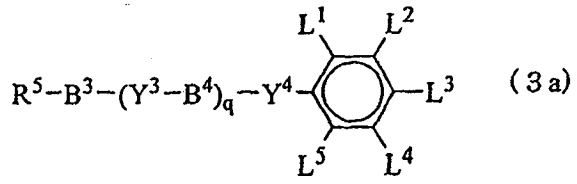
式中，R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子、C_{1-5} 的烷基或 C_{2-4} 的链烯基，存在于这些基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个以上的 CH_2 基可以被氧原子置换；

B^1 及 B^2 各自独立地表示反式 -1,4- 亚环已基，存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子置换，1,4- 亚苯基，萘 -2,6- 二基，存在于萘 -2,6- 二基中的氢原子可以被氟取代；

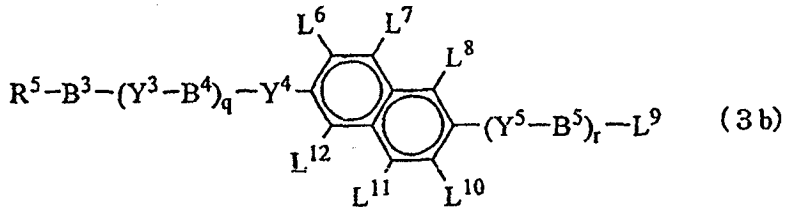
Y^1 及 Y^2 各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、或单键，

当 Y^2 及 B^2 各存在多个时，这些可以相同也可以不同，p 表示 0、1 或 2。

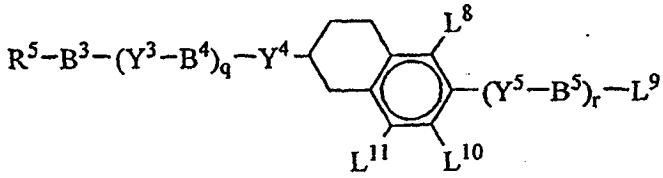
5. 权利要求 3 所述的液晶组合物，其中含有选自通式 (3a)、通式 (3b) 及通式 (3c) 组成的组中的一种以上的化合物，



(3a)



(3b)



(3c)

式中，R^5 表示氢原子、C_{1-5} 的烷基或 C_{2-4} 的链烯基，存在于这些基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个以上的 CH_2 基可以被氧原子置换，B^3、B^4 及 B^5 各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基，存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子置换，1,4- 亚苯基；

Y^3 和 Y^5 表示单键，Y^4 各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、或单键；

L^1、L^2、L^4、L^5、L^6、L^7、L^8、L^{10}、L^{11} 及 L^{12} 各自独立地表示氢原子或氟原子；

q 及 r 各自独立地表示 0、1 或 2，但 q 与 r 的和是 2 以下，L^3 及 L^9 各自独立地表示氢原子、氟原子、或 C_{1-5} 的烷基，存在于该基团中的 1 个 CH_2 基可以被氧原子置换。

6. 权利要求 3 所述的液晶组合物，其中权利要求 1 ～ 2 的任一项所述的液晶化合物的含有率是 2 ～ 30 质量%的范围。

7. 权利要求 3 所述的液晶组合物，其中介电常数各向异性值是 -0.2 以下。

8. 液晶显示元件，其具有在一对基板间夹持液晶组合物的结构，至少具有取向控制层、透明电极及偏振片，其特征在于：所述液晶组合物含有权利要求 1 所述的液晶化合物，液晶组合物的介电常数各向异性是负值。

9. 权利要求 8 所述的液晶显示元件，其中，W^1 及 W^2 是氟原子。

10. 权利要求 8 所述的液晶显示元件，其中所述液晶组合物含有至少 1 种上述通式 (2) 表示的权利要求 4 所述的化合物。

11. 权利要求 8 所述的液晶显示元件，其中驱动方式是有源矩阵方式。

12. 权利要求 8 所述的液晶显示元件，其中取向控制膜形成的液晶取向与基板面垂直。

色满衍生物及含有该化合物的液晶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及色满衍生物及使用该化合物的液晶组合物，还涉及使用该液晶组合物的液晶显示元件。

[0002] 本申请针对 2003 年 6 月 30 日申请的特原 2003-186941 号及 2004 年 3 月 12 日申请的特原 2004-70573 号主张优先权，因此引用其内容。

技术背景

[0003] 液晶显示元件由于低电压工作、薄型显示等优异的特征正广泛地使用。以往的液晶显示元件，尤其是在中小型液晶显示元件的显示方式中有 TN（扭曲向列型液晶）、STN（超扭曲向列型液晶）、或以 TN 为基础的有源矩阵（TFT：薄膜晶体管）等，这些是利用介电常数各向异性值为正的液晶组合物的液晶显示元件。

[0004] 然而，作为这些显示方式的缺点之一有视野角窄，近年随着高涨的对液晶屏大型化的要求，视野角的改善成为大的课题。作为其解决方法，近年垂直取向方式、IPS（平面转换）等显示方式重新实用化起来。垂直取向方式是利用液晶分子的垂直排列谋求改善视野角的方式，使用介电各向异性值为负的液晶组合物。而 IPS 是通过使用相对于玻璃基板呈水平方向的横电场使液晶分子转换来谋求改善视野角的方法，使用介电各向异性值为正或负的液晶组合物。因此，作为对于改善视野角有效的显示方式的垂直取向方式及 IPS，强烈要求需要介电常数各向异性值是负的液晶化合物及液晶组合物。然而，如前所述以往的显示方式主流是使用介电常数各向异性值为正的液晶组合物，因此对介电常数各向异性值为负的液晶化合物或液晶组合物的开发还称不上充分。

[0005] 作为介电常数各向异性值为负的液晶化合物，公开了具有 2,3- 二氟亚苯基骨架的液晶化合物（参照专利文献 1）及具有 3,4- 二氟 -5,6,7,8- 四氢萘骨架的液晶化合物（参照专利文献 2）。然而这些化合物的介电常数各向异性值的绝对值并不一定足够大，成为前述液晶显示元件开发的障碍，故要求开发介电常数各向异性值为负且其绝对值大的化合物。

[0006] 作为介电常数各向异性的绝对值大的化合物，公开了具有 1,7,8- 三氟萘骨架的液晶化合物（参照专利文献 3）。然而，这种化合物虽然介电常数各向异性的绝对值大，但因具有萘骨架，故折射率各向异性大，在折射率各向异性小的液晶组合物中的应用困难。

[0007] 另外，已知作为具有色满环的化合物的液晶材料的应用（参照专利文献 4 及 5）。然而这些文献所述的化合物由于具有无取代的色满环的同时还具有光学活性基团，所以考虑在强介电性液晶组合物中应用。此外，这些文献中没有公开有关负的介电常数各向异性。考虑通常的向列型液晶组合物，还已知不需要光学活性基团的色满系的化合物（参照专利文献 6）。然而，所述的化合物是具有无取代的色满环的化合物，估计考虑的是强介电性液晶组合物。而且，该化合物大部分具有正的介电常数各向异性，没有记载有关负的介电常数各向异性。

[0008] 由以上看出，要求开发负的介电常数各向异性的绝对值大，折射率各向异性小的

液晶材料。

[0009] （专利文献 1）

[0010] 德国专利申请公开第 3906019 号

[0011] （专利文献 2）

[0012] 德国专利申请公开第 19522145 号

[0013] （专利文献 3）

[0014] 德国专利申请公开第 19522195 号

[0015] （专利文献 4）

[0016] 特开平 5-25158 号公报

[0017] （专利文献 5）

[0018] 特开平 6-256337 号公报

[0019] （专利文献 6）

[0020] 特开平 6-256339 号公报

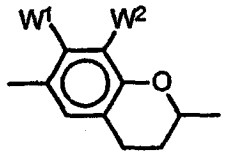
发明内容

[0021] 本发明的目的是提供介电常数各向异性为负值且其绝对值大，折射率各向异性小的液晶化合物，提供使用该化合物的液晶组合物及液晶显示元件。

[0022] 本申请发明者们为了解决上述课题研究了各种液晶材料，结果完成了以下的发明。

[0023] 本发明提供液晶显示元件及通式 (1) 表示的色满衍生物和使用该化合物的液晶组合物，所述液晶显示元件具有在一对基板间夹持液晶的结构，至少具有取向控制层（含取向膜）、透明电极和偏振片，其特征在于：所述的液晶含有至少一种具有通式 (A) 所示部分结构的液晶化合物，介电常数各向异性是负值，

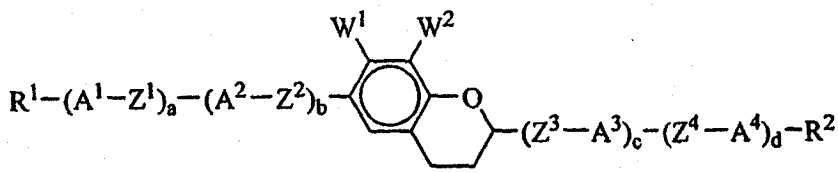
[0024]



(A)

[0025] （式中，W^1 及 W^2 各自独立地表示氟原子、氯原子、$-CF_3$、$-CF_2H$、$-OCF_3$ 或 $-OCF_2H$）；

[0026]



$$R^1-(A^1-Z^1)_a-(A^2-Z^2)_b-\quad -(Z^3-A^3)_c-(Z^4-A^4)_d-R^2 \qquad (1)$$

[0027] （式中，R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、C_{1-12} 的烷基或 C_{2-12} 的链烯基，存在于这些基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个以上的 CH_2 基可以被氧原子或硫原子置换，此外存在于这些基团中的 1 个或 2 个以上的氢原子可以被氟原子或氯原子取代，

[0028] A^1、A^2、A^3 及 A^4 各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基（存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或硫原子置换）、1,4- 亚苯基（存在于该基团中的 1 个或 2 个以上的 CH 基可以被氮原子置换）、1,4- 亚环己烯基、1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基、

哌啶 -1,4- 二基、萘 -2,6- 二基、十氢萘 -2,6- 二基或 1,2,3,4- 四氢萘 -2,6- 二基，存在于这些基团中的氢原子可以被 -CN 或卤素取代，Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH=CH-$、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF=CF-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-O(CH_2)_3-$、$-C\equiv C-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO- 或单键，当 A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 各存在多个时，这些可以相同也可以不同，

[0029] a、b、c 及 d 各自独立地表示 0 或 1，

[0030] W^1 及 W^2 各自独立地表示氟原子、氯原子、$-CF_3$、$-CF_2H$、$-OCF_3$ 或 $-OCF_2H$)。

[0031] 本发明的色满衍生物具有介电常数各向异性是负且其绝对值大，折射率的各向异性小的特征。以该化合物作为构成构件的液晶组合物及液晶显示元件作为垂直取向方式、IPS 等的液晶显示元件使用。

附图说明

[0032] 图 1 是说明表示 VA 方式显示特性的液晶显示装置截面的图。

[0033] 图 2 是说明设置了具有锯齿形弯曲图案的狭缝的透明电极的图。

[0034] 图 3 是说明具有锯齿形弯曲图案的狭缝的图。(单位 ：μm)

具体实施方式

[0035] 以下对本发明的一例进行说明。但本发明并不限定于以下的各实施例，例如也可以将这些实施例的构成要素彼此适当组合。

[0036] 本申请发明的液晶显示元件，其特征在于在夹持于一对基板间的液晶层中含有具有通式 (A) 所示结构的液晶化合物，优选含有具有通式 (A) 中 W^1 及 W^2 表示氟原子的结构的液晶化合物。

[0037] 本申请发明的液晶显示元件特别优选作为有源矩阵液晶显示元件使用，作为显示方式，为了获得更宽的视野角，优选 VA(垂直配向) 方式、IPS(平面转换) 方式、ECB(电控双折射) 方式。

[0038] 通式 (1) 表示的化合物包含多个化合物，但优选以下所述的化合物。

[0039] 通式 (1) 中，R^1 及 R^2 优选各自独立地表示 C_{1-12} 的烷基、C_{2-12} 的链烯基、C_{1-12} 的烷氧基、被 C_{1-5} 的烷氧基取代的 C_{1-7} 的烷基或被 C_{1-5} 的烷氧基取代的 C_{2-7} 的链烯基，更优选 C_{1-12} 的烷基、C_{2-12} 的链烯基，具体地，特别优选表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、$-CH=CH_2$、$-CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_4CH=CH_2$、$-(CH_2)_4CH=CHCH_3$(E 体)、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$，当取代的环为芳香环时，特别优选表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_4CH=CH_2$、$-(CH_2)_4CH=CHCH_3$(E 体)、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$。

[0040] 其中，当在色满环的 6 位取代的 R^1 或 R^2 表示烷氧基时，介电常数各向异性增大，因此优选。

[0041] A^1、A^2、A^3 及 A^4 优选各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基 (包括存在于该基团中的

1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基被氧原子置换的基团）、1,4- 亚苯基（包括存在于该基团中的 1 个或 2 个 CH 基被氮原子置换的基团）、1,4- 亚环己烯基、1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基、哌啶 -1,4- 二基、萘 -2,6- 二基、十氢萘 -2,6- 二基或 1,2,3,4- 四氢萘 -2,6- 二基或这些的氢原子被氟原子取代的取代基，更优选反式 -1,4- 亚环己基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、3- 氟 -1,4- 亚苯基、2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基或 1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基，进一步优选反式 -1,4- 亚环己基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、3- 氟 -1,4- 亚苯基或 2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基，特别优选反式 -1,4- 亚环己基或 1,4- 亚苯基。

[0042] Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 优选各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-(E 体）、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、-CF = CF-(E 体）、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、$-(CH_2)_4-$、-C ≡ C-、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO- 或单键，更优选 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-(E 体）、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、-CF = CF-(E 体）、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、-C ≡ C-、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$ 或单键，进一步优选 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-CH = CH-(E 体）或单键，特别优选 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$ 或单键。

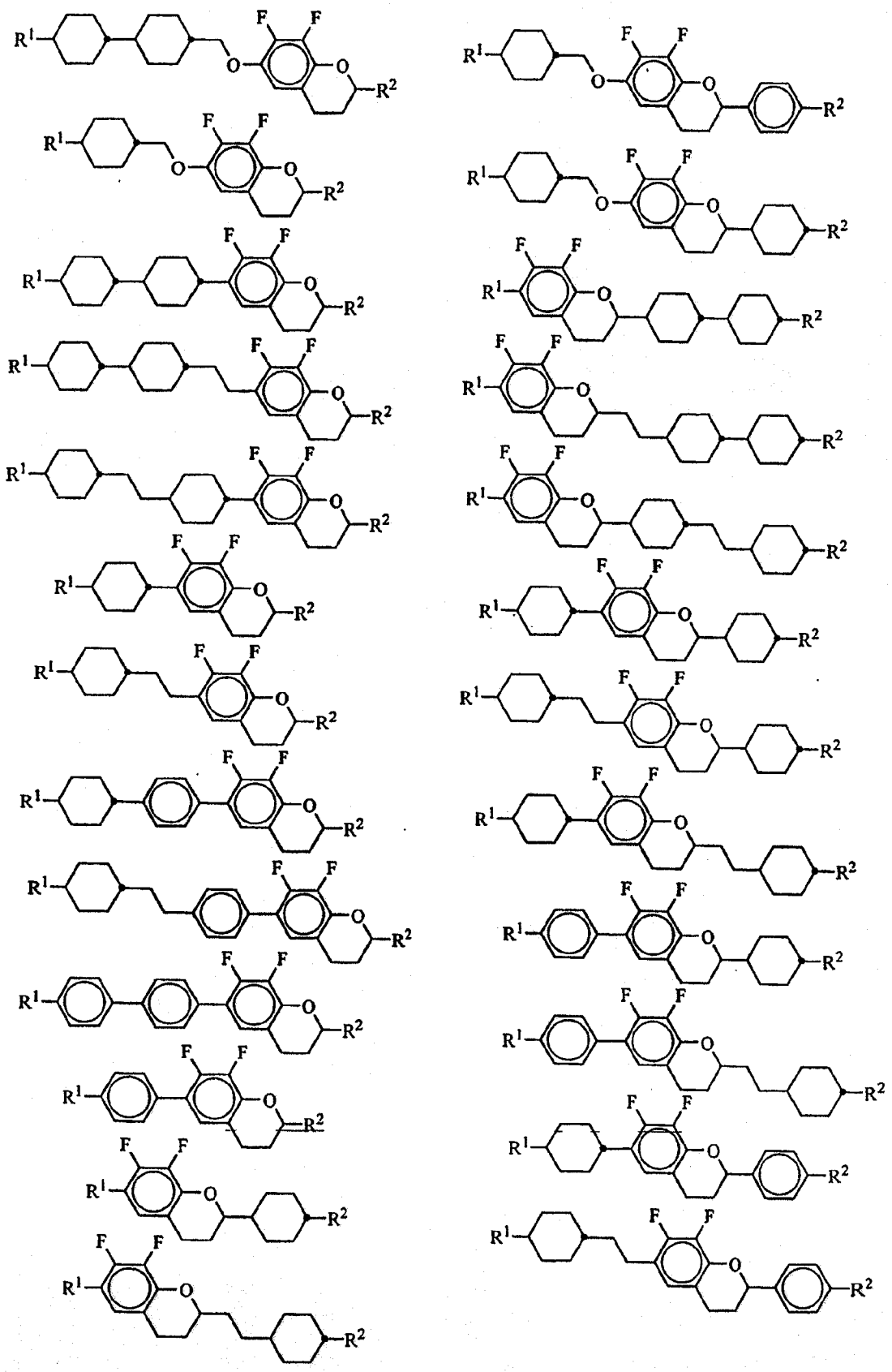
[0043] 其中，在色满环的 6 位取代的 Z^1 或 Z^2 是 $-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCF_2-$ 或 $-CF_2O-$，基团中的氧原子结合在色满环上的化合物具有非常大的负的介电常数各向异性值。

[0044] W^1 及 W^2 优选各自独立地表示氟原子、氯原子、$-CF_3$、$-CF_2H$、$-OCF_3$ 或 $-OCF_2H$，更优选氟原子或氯原子，特别优选氟原子。

[0045] a、b、c 及 d 各自独立地表示 0 或 1，优选满足 $1 \leqslant a+b+c+d \leqslant 3$，更优选满足 $1 \leqslant a+b+c+d \leqslant 2$。

[0046] 若再详述，通式 (1) 的化合物中，作为特别优选的化合物可举出下述式群中所述的化合物。

[0047]



[0048] （式中，R^1 及 R^2 各自独立地表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、$-CH=CH_2$、$-CH=CHCH_3$（E 体）、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH$

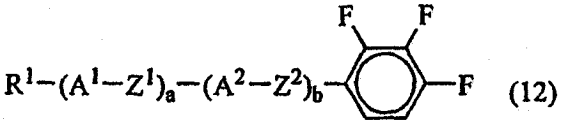
= $CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_4CH = CH_2$、$-(CH_2)_4CH = CHCH_3$(E 体)、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$)。

[0049] 通式 (1) 表示的化合物可以采用如下的制法制得。

[0050] (制法 1)

[0051] 对于通式 (12)

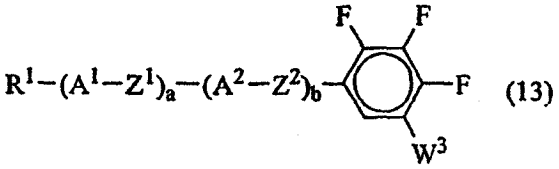
[0052]



(12)

[0053] (式中,R^1、A^1、A^2、Z^1、Z^2、a 及 b 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思)表示的苯衍生物,在苯环上引入卤素基得到通式 (13)

[0054]

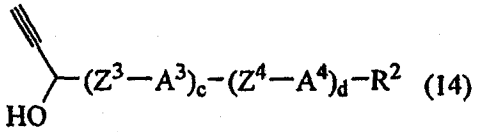


(13)

[0055] (式中,R^1、A^1、A^2、Z^1、Z^2、a 及 b 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思,W^3 表示卤素)表示的苯衍生物。此时 W^3 可举出氯、溴及碘作为优选例,但更优选碘。

[0056] 将得到的通式 (13) 的化合物与通式 (14)

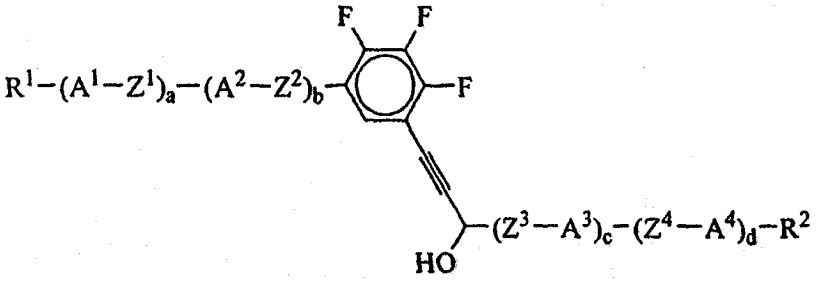
[0057]



(14)

[0058] (式中,R^2、A^3、A^4、Z^3、Z^4、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思)表示的乙炔衍生物进行偶联反应,制得通式 (15)

[0059]

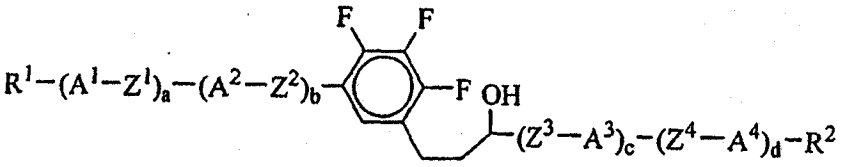


(15)

[0060] (式中,R^1、R^2、A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、a、b、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思)表示的乙炔衍生物。

[0061] 将制得的通式 (15) 的化合物进行加氢,制得通式 (16)

[0062]

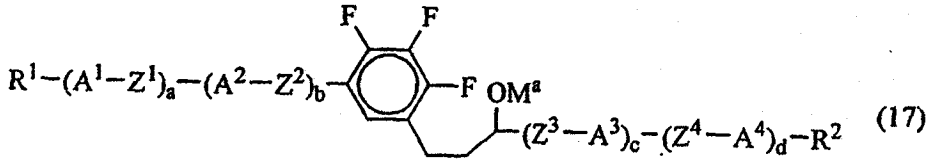


(16)

[0063] （式中，R^1、R^2、A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、a、b、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的醇衍生物。

[0064] 使碱与制得的通式 (16) 的化合物反应，制得通式 (17)

[0065]



(17)

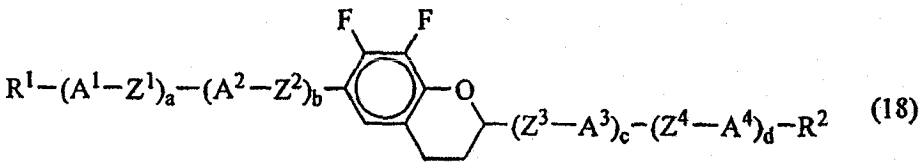
[0066] （式中，R^1、R^2、A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、a、b、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思，M^a 表示锂、钠、钾等碱金属，镁、钙等碱土类金属等金属）表示的醇盐。作为优选的碱的例子，可举出金属氢化物、金属碳酸盐、金属氢氧化物、金属羧酸盐、金属酰胺、金属等，其中优选碱金属氢化物、碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物、碱金属酰胺、碱金属，更优选碱金属氢化物、碱金属碳酸盐。碱金属氢化物优选举出氢化锂、氢化钠、氢化钾，碱金属碳酸盐优选举出碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾。

[0067] 此时溶剂只要是使反应适当进行的溶剂则可以是任何溶剂，但优选使用醚系溶剂、烃系溶剂、芳香族系溶剂、极性溶剂等。作为优选例，醚系溶剂可举出 1,4- 二噁烷、1,3- 二噁烷、四氢呋喃、二乙醚、叔丁基甲基醚等，氯系溶剂可举出二氯甲烷、1,2- 二氯乙烷、四氯化碳等，烃系溶剂可举出戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷等，芳香族系溶剂可举出苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯苯、二氯苯等，极性溶剂可举出 N,N- 二甲基甲酰胺，N- 甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、环丁砜等。其中，更优选四氢呋喃、二甲醚等醚系溶剂及 N, N- 二甲基甲酰胺等极性溶剂。此外，可以单独使用前述的各溶剂，也可以将 2 种或 2 种以上的溶剂混合使用。

[0068] 反应温度可以在溶剂的凝固点～回流温度范围进行选择，但优选 -20℃～ 60℃。

[0069] 通过在分子内使制得的通式 (17) 的化合物进行取代反应，可以制得通式 (18)

[0070]



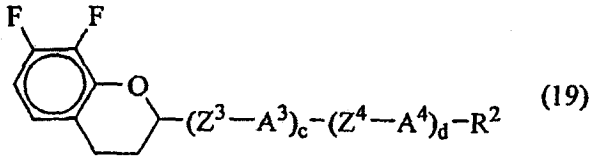
(18)

[0071] （式中，R^1、R^2、A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、a、b、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的色满衍生物。本反应优选在与通式 (17) 所示醇盐的生成反应的同一体系内进行。

[0072] （制法 2）

[0073] 以 1,2,3- 三氟苯为起始原料，通过进行与制法 1 同样的反应，制得通式 (19)

[0074]

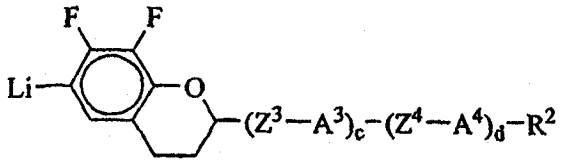


(19)

[0075] （式中，R^2、A^3、A^4、Z^3、Z^4、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的色满衍生物。

[0076] 通过对制得的通式 (19) 的化合物进行锂化，制得通式 (20)

[0077]

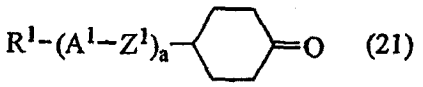


(20)

[0078] （式中，R^2、A^3、A^4、Z^3、Z^4、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的锂化合物。

[0079] 通过使制得的通式 (20) 的化合物与通式 (21)

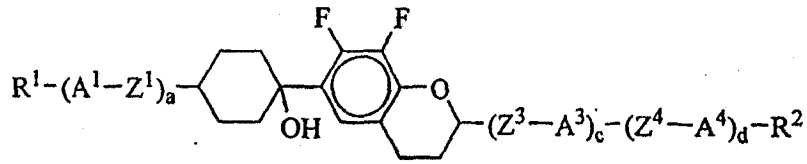
[0080]



(21)

[0081] （式中，R^1、A^1、Z^1 及 a 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的环己酮衍生物进行反应，制得通式 (22)

[0082]

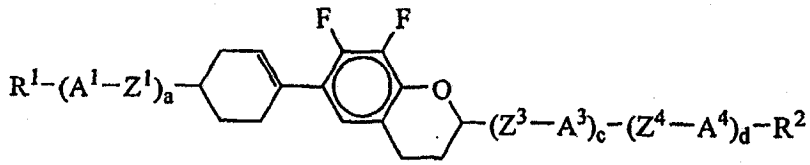


(22)

[0083] （式中，R^1、R^2、A^1、A^3、A^4、Z^1、Z^3、Z^4、a、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的醇。

[0084] 通过将制得的通式 (22) 的化合物进行脱水，制得通式 (23)

[0085]

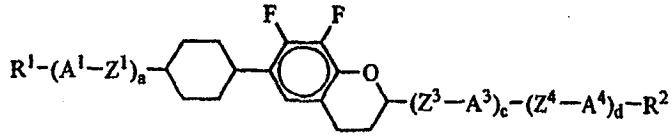


(23)

[0086] （式中，R^1、R^2、A^1、A^3、A^4、Z^1、Z^3、Z^4、a、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的烯烃。

[0087] 通过将制得的通式 (23) 的化合物进行加氢，可以制得通式 (24)

[0088]



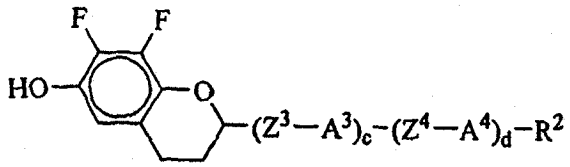
(24)

[0089] （式中，R^1、R^2、A^1、A^3、A^4、Z^1、Z^3、Z^4、a、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的色满衍生物。

[0090] （制法 3）

[0091] 通过将通式 (19) 的化合物进行氧化，制得通式 (25)

[0092]

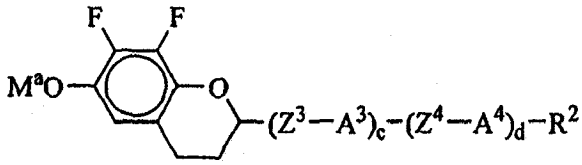


(25)

[0093] （式中，R^2、A^3、A^4、Z^3、Z^4、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的色满衍生物。

[0094] 使碱与制得的通式 (25) 的化合物进行反应，制得通式 (26)

[0095]



(26)

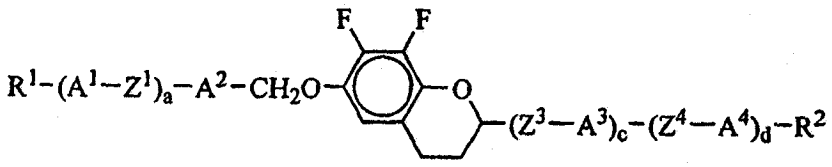
[0096] （式中，M^a、R^2、A^3、A^4、Z^3、Z^4、c 及 d 各自独立地表示与通式 (17) 相同的意思）表示的色满衍生物。

[0097] 通过使通式 (27)

[0098] $R^1-(A^1-Z^1)_a-A^2-CH_2-X^a$ (27)

[0099] （式中，R^1、A^1、A^2、Z^1 及 a 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思，X^a 表示氯、溴、碘、苯磺酰基、对甲苯磺酰基、甲磺酰基或三氟甲磺酰基）表示的化合物与制得的通式 (26) 的化合物进行反应，可以制得通式 (28)

[0100]



(28)

[0101] （式中，R^1、R^2、A^1、A^2、A^3、A^4、Z^1、Z^3、Z^4、a、c 及 d 各自独立地表示与通式 (17) 相同的意思）表示的色满衍生物。

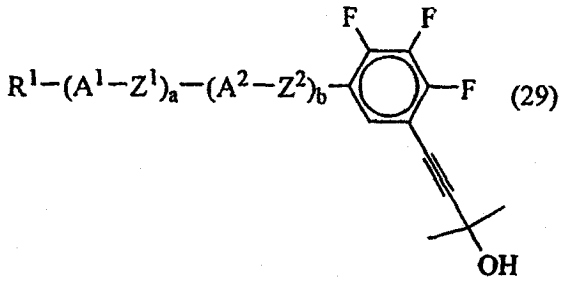
[0102] 此外，也可以采用下述的方法合成通式 (15) 表示的化合物。

[0103] （制法 4）

[0104] 使通式 (13) 表示的化合物与 3- 甲基 -1- 丁炔 -3- 醇进行偶联反应，

[0105] 制得通式 (29)

[0106]

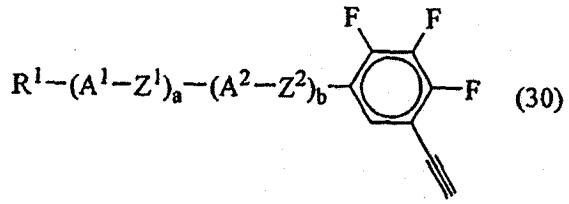


(29)

[0107] （式中，R^1、A^1、A^2、Z^1、Z^2、a 及 b 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的化合物。

[0108] 使碱与制得的通式 (29) 表示的化合物作用，制得通式 (30)

[0109]

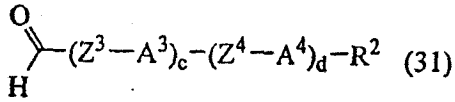


(30)

[0110] （式中，R^1、A^1、A^2、Z^1、Z^2、a 及 b 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的化合物。这里使用的优选的碱的例子与式 (17) 中优选的碱的例子相同。

[0111] 制备所得通式 (30) 所示化合物的乙炔化物后，通过与通式 (31)

[0112]



(31)

[0113] （式中，R^2、A^3、A^4、Z^3、Z^4、c 及 d 各自独立地表示与通式 (1) 相同的意思）表示的醛化合物反应，可以制得通式 (15) 表示的化合物。

[0114] 本申请发明提供含有通式 (1) 所示化合物的液晶组合物。此时，可以只含有 1 种通式 (1) 所示的化合物，优选含有 2 种以上。通式 (1) 表示的化合物的含有率，在液晶组合物中优选 2 ～ 40 质量%，更优选是 2 ～ 30 质量%。

[0115] 本申请发明的液晶组合物，除了通式 (1) 表示的化合物以外，优选含有通式 (2) 表示的化合物。

[0116] $R^3-B^1-Y^1-(B^2-Y^2)_p-R^4$ (2)

[0117] （式中，R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子、C_{1-12} 的烷基或 C_{2-12} 的链烯烃，存在于这些基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个以上的 CH_2 基可以被氧原子或硫原子置换，此外存在于这些基团中的 1 个或 2 个以上的氢原子可以被氟原子或氯原子取代，

[0118] B^1 及 B^2 各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基（存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或硫原子置换）、1,4- 亚苯基（存在于该基团中的 1 个或 2 个以上的 CH 基可以被氮原子置换）、1,4- 亚环己烯基、1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基、哌啶 -1,4- 二基、萘 -2,6- 二基、十氢萘 -2,6- 二基或 1,2,3,4- 四氢萘 -2,6- 二基，存在于这些基团中的氢原子可以被 -CN 或卤素取代，

[0119] Y^1 及 Y^2 各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH=CH-$、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF=CF-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-O(CH_2)_3-$、$-C\equiv C-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO- 或单键，

[0120] 当 Y^2 及 B^2 各存在多个时，这些可以相同也可以不同，p 表示 0、1 或 2）。

[0121] 通式 (2) 中，R^3 及 R^4 优选各自独立地表示 C_{1-12} 的烷基、C_{2-12} 的链烯基、C_{1-12} 的烷氧基、被 C_{1-5} 的烷氧基取代的 C_{1-7} 的烷基或被 C_{1-5} 的烷氧基取代的 C_{2-7} 的链烯基，更优选 C_{1-12} 的烷基、C_{2-12} 的链烯基，具体地，特别优选表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、$-CH=CH_2$、$-CH=CHCH_3$（E 体）、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$（E 体）、$-(CH_2)_4CH=CH_2$、$-(CH_2)_4CH=CHCH_3$（E 体）、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$，当取代的环为芳香环时，特别优选表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、-(C

$H_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_4CH=CH_2$、$-(CH_2)_4CH=CHCH_3$(E 体)、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$。

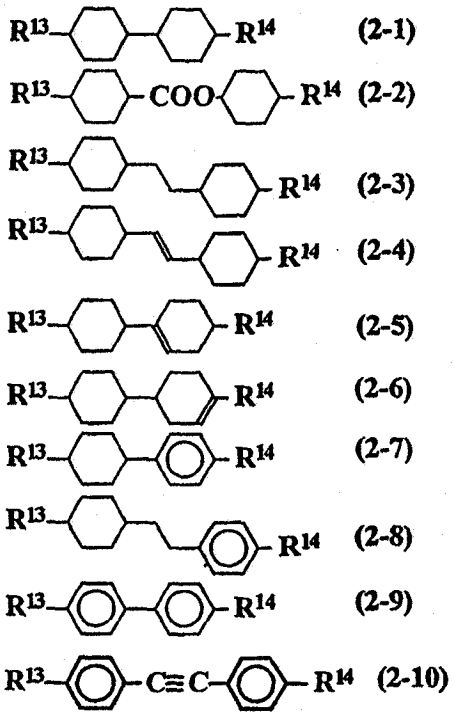
[0122] B^1 及 B^2 优选各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基(包括存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基被氧原子置换的基团)、1,4- 亚苯基(包括存在于该基团中的 1 个或 2 个 CH 基被氮原子置换的基团)、1,4- 亚环己烯基、1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基、哌啶 -1,4- 二基、萘 -2,6- 二基、十氢萘 -2,6- 二基或 1,2,3,4- 四氢萘 -2,6- 二基或这些的氢原子被氟原子取代的取代基,更优选反式 -1,4- 亚环己基、1,4- 亚环己烯基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、3- 氟 -1,4- 亚苯基、2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基或 1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基,进一步优选反式 -1,4- 亚环己基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基,3- 氟 -1,4- 亚苯基或 2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基,特别优选反式 -1,4- 亚环己基或 1,4- 亚苯基。

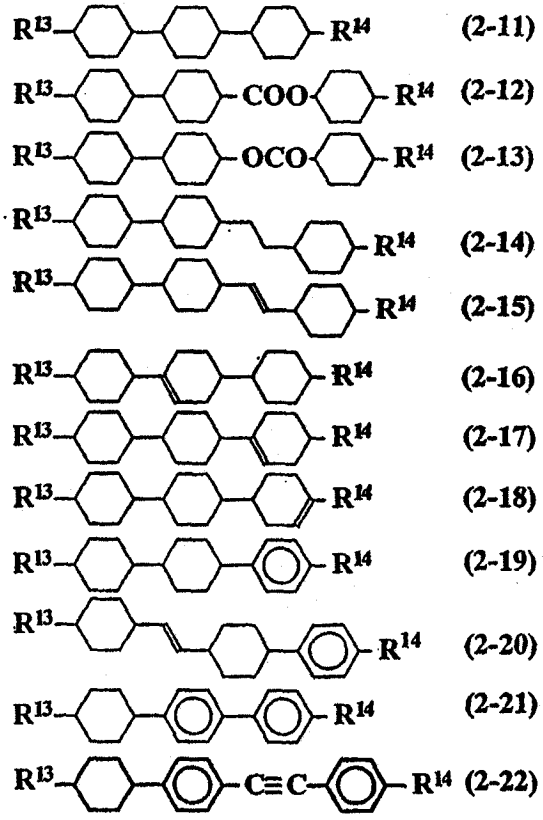
[0123] Y^1 及 Y^2 优选各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH=CH-$(E 体)、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF=CF-$(E 体)、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、$-(CH_2)_4-$、$-C\equiv C-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO- 或单键,更优选表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH=CH-$(E 体)、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-C\equiv C-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO- 或单键,进一步优选表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH=CH-$(E 体)、$-C\equiv C-$、-COO-、-OCO- 或单键,特别优选表示 $-CH_2CH_2-$ 或单键。

[0124] p 优选表示 1 或 2。

[0125] 通式 (2) 表示的化合物,具体地优选以下所述的通式 (2-1) ～通式 (2-22) 表示的结构。

[0126]

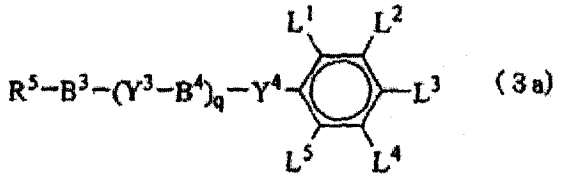




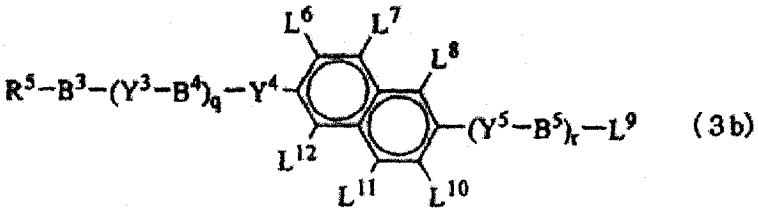
[0127] （式中，R^{13}及R^{14}各自独立地表示$-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-CH=CH_2$、$-CH=CHCH_3$（E体）、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$（E体）、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$或$-O(CH_2)_4CH_3$）。

[0128] 本申请发明的液晶组合物，除了通式（1）表示的化合物以外，优选含有选自由通式（3a）、通式（3b）及通式（3c）组成的组中的1种以上的化合物。

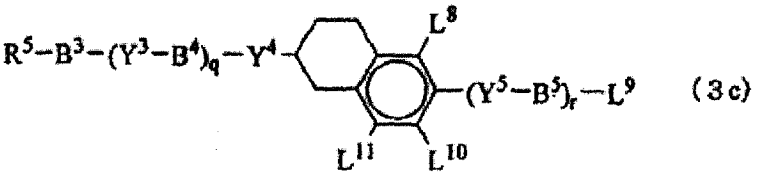
[0129]



(3a)



(3b)



(3c)

[0130] (式中,R^5 表示氢原子、C_{1-12} 的烷基或 C_{2-12} 的链烯基,存在于这些基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个以上的 CH_2 基可以被氧原子或硫原子置换,此外,存在于这些基团中的 1 个或 2 个以上的氢原子可以被氟原子或氯原子取代,

[0131] B^3、B^4 及 B^5 各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基(存在于该基团中的 1 个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或硫原子置换)、1,4- 亚苯基(存在于该基团中的 1 个或 2 个以上的 CH 基可以被氮原子置换)、1,4- 亚环己烯基、1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基、哌啶 -1,4- 二基、萘 -2,6- 二基、十氢萘 -2,6- 二基或 1,2,3,4- 四氢萘 -2,6- 二基,存在于这些基团中的氢原子可以被 -CN 或卤素取代,

[0132] Y^3、Y^4 及 Y^5 各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、-CF = CF-、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-O(CH_2)_3-$、-C≡C-、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO- 或单键,

[0133] L^1、L^2、L^4、L^5、L^6、L^7、L^8、L^{10}、L^{11} 及 L^{12} 各自独立地表示氢原子或氟原子,

[0134] q 及 r 各自独立地表示 0、1 或 2,而 q 与 r 的和为 2 以下,L^3 及 L^9 各自独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、-CN、$-CF_3$、$-OCH_2F$、$-OCHF_2$、$-OCF_3$、$-CH_2CF_3$ 或与 R 相同的意思)。

[0135] 通式 (3a)、通式 (3b) 及通式 (3c) 中,R^5 优选表示 C_{1-12} 的烷基、C_{2-12} 的链烯基、C_{1-12} 的烷氧基、被 C_{1-5} 的烷氧基取代的 C_{1-7} 的烷基或被 C_{1-5} 的烷氧基取代的 C_{2-7} 的链烯基,更优选 C_{1-12} 的烷基、C_{2-12} 的链烯基,具体地特别优选表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、-CH = CH_2、-CH = $CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_4CH=CH_2$、$-(CH_2)_4CH=CHCH_3$(E 体)、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$,当取代的环为芳香环时,特别优选表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-(CH_2)_7CH_3$、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_4CH=CH_2$、$-(CH_2)_4CH=CHCH_3$(E 体)、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$。

[0136] B^3、B^4 及 B^5 优选各自独立地表示反式 -1,4- 亚环己基(包括存在于该基团中的 1

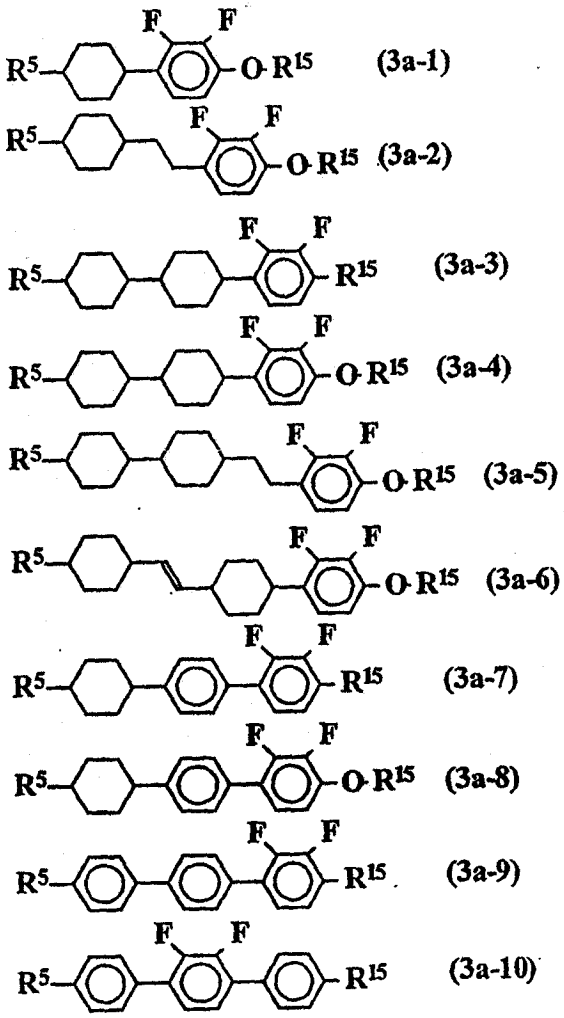
个 CH_2 基或不邻接的 2 个 CH_2 基被氧原子置换的基团）、1,4- 亚苯基（包括存在于该基团中的 1 个或 2 个 CH 基被氮原子置换的基团）、1,4- 亚环己烯基、1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基、哌啶 -1,4- 二基、萘 -2,6- 二基、十氢萘 -2,6- 二基或 1,2,3,4- 四氢萘 -2,6- 二基或这些基团的氢原子被氟原子取代的取代基，更优选反式 -1,4- 亚环己基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、3- 氟 -1,4- 亚苯基、2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基或 1,4- 双环 [2.2.2] 亚辛基，再优选反式 -1,4- 亚环己基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、3- 氟 -1,4- 亚苯基或 2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基，特别优选反式 -1,4- 亚环己基或 1,4- 亚苯基。

[0137] Y^3、Y^4 及 Y^5 优选各自独立地表示 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-(E 体）、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、-CF = CF-(E 体）、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、$-(CH_2)_4-$、-C ≡ C-、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-COO-、-OCO- 或单键，更优选 $-CH_2CH_2-$、-CH = CH-(E 体）、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CF_2CF_2-$、-CF = CF-(E 体）、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-OCH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)O-$、-C ≡ C-、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$ 或单键，再优选 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、-CH = CH-(E 体）或单键，特别优选 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$ 或单键。

[0138] L^1、L^2、L^4、L^5、L^6、L^7、L^8、L^{10}、L^{11} 及 L^{12} 各自独立地表示氢原子或氟原子，但优选至少一个表示氟原子，也优选具有二个或三个氟原子。通式 (3a) 中，优选 L^1 及 L^2 表示氢原子，L^4 及 L^5 表示氟原子。通式 (3b) 中，当 L^6、L^7 及 L^8 组成的取代基组中至少一个氟原子进行取代时，优选 L^{10}、L^{11} 及 L^{12} 均是氢原子，当 L^{10}、L^{11} 及 L^{12} 组成的取代基组中至少一个氟原子进行取代时，优选 L^6、L^7 及 L^8 均是氢原子。通式 (3c) 中，当 L^{10} 及 L^{11} 组成的取代基组中至少一个氟原子进行取代时，L^8 优选是氢原子，当 L^8 表示氟原子时，优选 L^{10} 和 L^{11} 两者均表示氢原子。

[0139] 通式 (3a) 表示的化合物具体地优选以下所述的通式 (3a-1) ～通式 (3a-10) 表示的结构。

[0140]

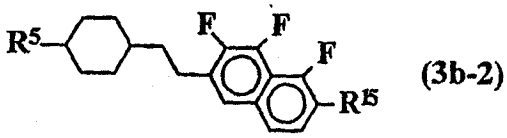


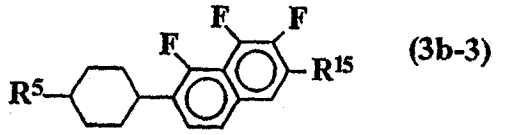
[0141] （式中，R^5 及 R^{15} 各自独立地表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-CH=CH_2$、$-CH=CHCH_3$(E 体)、$-(CH_2)_2CH=CH_2$ 或 $-(CH_2)_2CH=CHCH_3$(E 体))。

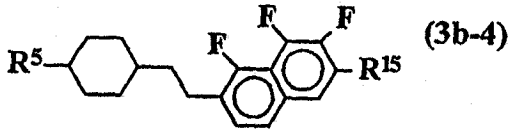
[0142] 通式 (3b) 表示的化合物具体地优选以下所述的通式 (3b-1) ～通式 (3b-8) 表示的结构。

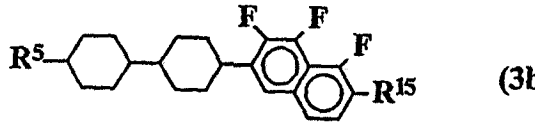
[0143]

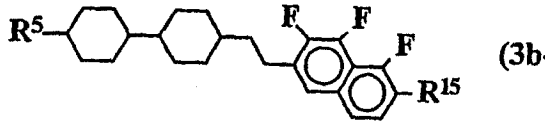

(3b-1)

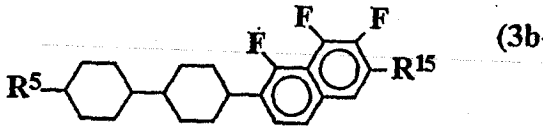

(3b-2)

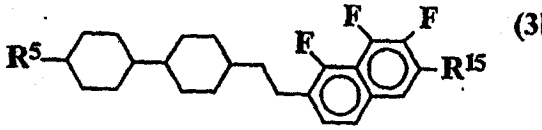

(3b-3)


(3b-4)


(3b-5)


(3b-6)

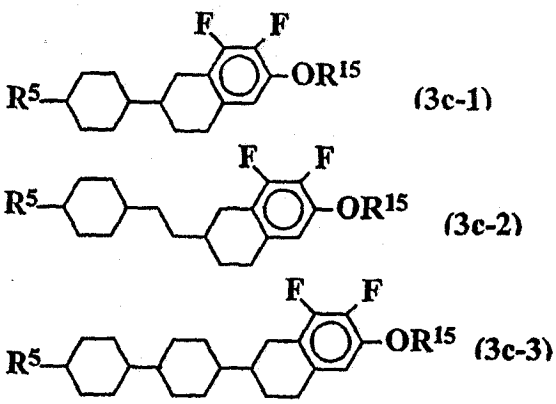

(3b-7)


(3b-8)

[0144] （式中，R^5 及 R^{15} 各自独立地表示 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$、$-(CH_2)_3CH_3$、$-(CH_2)_4CH_3$、$-(CH_2)_5CH_3$、$-(CH_2)_6CH_3$、$-CH=CH_2$、$-CH=CHCH_3$（E 体）、$-(CH_2)_2CH=CH_2$、$-(CH_2)_2CH=CHCH_3$（E 体）、$-OCH_3$、$-OCH_2CH_3$、$-O(CH_2)_2CH_3$、$-O(CH_2)_3CH_3$ 或 $-O(CH_2)_4CH_3$）。

[0145] 通式（3c）表示的化合物具体地优选以下所述的通式（3c-1）～通式（3c-3）表示的结构。

[0146]



[0147] 在本申请发明的液晶组合物中，更优选含有选自通式 (1) 表示的化合物、通式 (2) 表示的化合物及通式 (3a) ～通式 (3c) 组成的组中的化合物。

[0148] 液晶组合物的介电常数各向异性优选是 -0.2，更优选是 -0.4 以下。

[0149] 实施例

[0150] 以下，举出实施例进一步详述本发明，但本发明不受这些实施例的限定。此外，以下的实施例及比较例的组合物中的“%”意味着“质量%”。

[0151] 显示 VA 方式显示特性的液晶显示装置如下所述制造（参照图 1）。在对置的一方的玻璃基板 (1) 上设置透明固体电极 (2)，在该电极上形成垂直取向膜 (3)(JSR 公司制商品名 JALS-204)，在另一方的玻璃基板 (1) 上的透明电极上如图 2 所示以 50μm 的间隔设置宽 10μm 的锯齿形狭缝 (6)（具有锯齿形弯曲图案的狭缝），成为设置有狭缝的透明电极 (5)（参照图 3），在其上形成垂直取向膜 (3)(JSR 公司制商品名 JALS-204)，将两块玻璃基板重合制造 VA-LCD 用显示元件（元件厚 3.5μm)。向该元件中注入液晶组合物成为液晶相 (4)，构成液晶显示装置。

[0152] 实施例中，测定的特性如下。

[0153] T_{N-I}：向列相 - 各向同性液体相转变温度（℃）

[0154] Δε：介电常数各向异性 (25℃及 1kHz 下的值）

[0155] Δn：双折射 (20℃及 589nm 下的值）

[0156] 使用元件厚 6μm 的垂直取向（同回归取向）（取向膜使用 JSR 公司制 JALS-204) 的元件。

[0157] 化合物所述中使用下述的缩写。

[0158] THF：四氢呋喃

[0159] DMF：N，N- 二甲基甲酰胺

[0160] p-TsOH：对 - 甲苯磺酸

[0161] Et：乙基

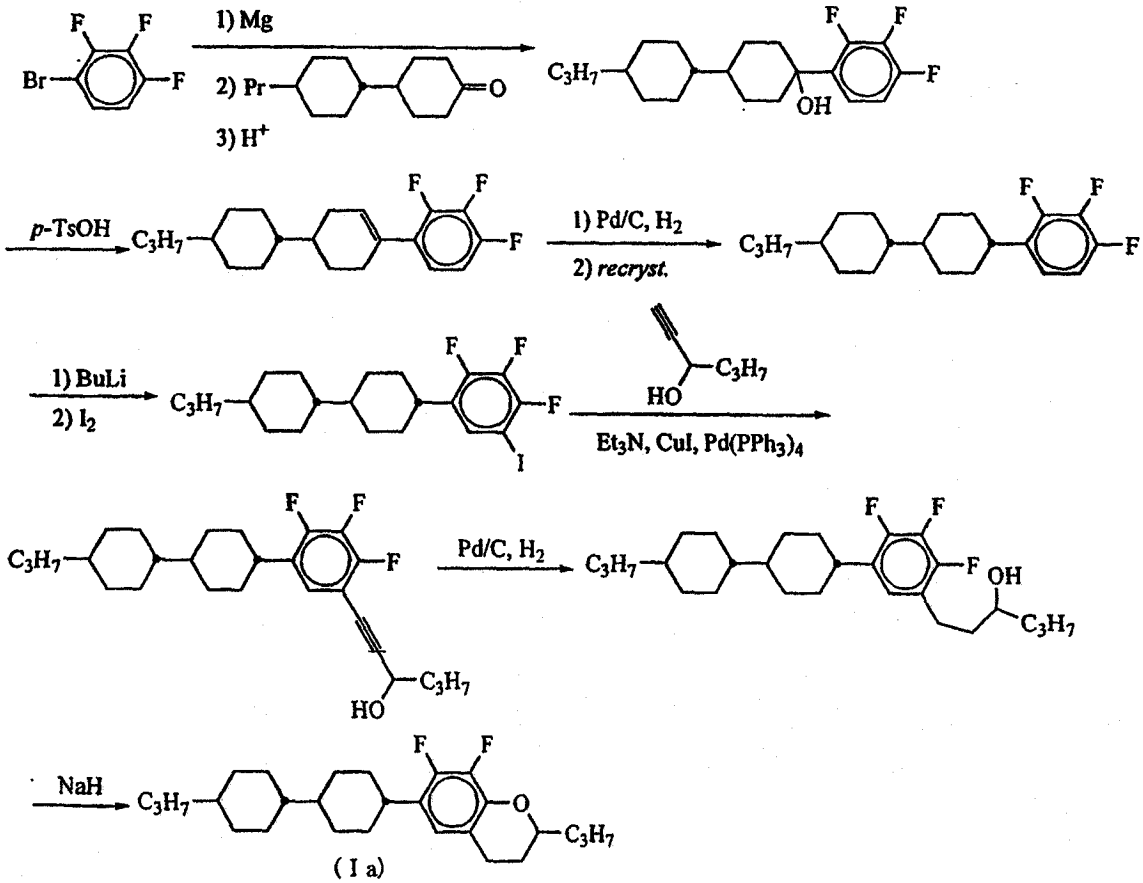
[0162] Bu：丁基

[0163] CN：氰基

[0164] Ms：甲磺酰基

[0165] （实施例 1)7，8- 二氟 -6-[反式 -4-（反式 -4- 丙基环己基）环己基]-2- 丙基色满 (Ia) 的合成

[0166]



[0167] (1-1)2,3,4- 三氟 -1-[1- 羟基 -4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己基] 苯的合成

[0168] 在氮气气氛下,在对 7.6g 镁及 20mL THF 边水冷边搅拌中,用 2 小时滴加 60g 的 2,3,4- 三氟溴苯的 THF(200mL) 溶液,搅拌 3 小时。然后用 2 小时向其中滴加 70g 的 4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己酮的 THF(200mL) 溶液,搅拌 2 小时。把反应溶液倒在 10% 盐酸中搅拌一会儿后分取有机层,用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并,按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤,使用无水硫酸钠进行干燥,减压馏去溶剂,制得 2,3,4- 三氟 -1-[1- 羟基 -4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己基] 苯 110g(干燥不充分)。

[0169] MS m/z :354(M^+),55(100)

[0170] (1-2)2,3,4- 三氟 -1-[4-(反式 -4- 丙基环己基)-1- 环己烯基] 苯的合成

[0171] 把 110g 的 2,3,4- 三氟 -1-[1- 羟基 -4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己基] 苯 (干燥不充分) 溶解在 400mL 甲苯中,加入对甲苯磺酸无水物 10g,加热回流 2 小时。加入水搅拌一会儿后分取有机层,使用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并,按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤,使用无水硫酸镁干燥后减压馏去溶剂。使用柱色谱 (硅胶、己烷) 精制残渣,得到 2,3,4- 三氟 -1-[4-(反式 -4- 丙基环己基)-1- 环己烯基] 苯 93g。

[0172] MS m/z :336(M^+),69(100)

[0173] (1-3)2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己基] 苯的合成

[0174] 把 93g 的 2,3,4- 三氟 -1-[4-(反式 -4- 丙基环己基)-1- 环己烯基] 苯溶解在 300mL 乙酸乙酯中,加入 5% 钯碳 (50% 含水品)9g,在氢压 0.5MPa 下搅拌 5 小时。过滤除去钯碳,减压馏去溶剂得到淡黄色油状物质、淡黄色固体的混合物 90g。采用再结晶 (乙醇

/ 甲醇 / 己烷）把其中 80g 进行精制，得到 2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯 17g。

[0175] MS m/z :338(M^+),69(100)

[0176] (1-4)5- 碘 -2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯的合成

[0177] 在氮气气氛下，把 17g 的 2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯溶解在 300mL THF 中，冷却到 -60℃。用 30 分钟滴加 39mL 丁基锂 (1.56M 己烷溶液），搅拌 2 小时。用 1 小时滴加 14g 碘的 THF(50mL) 溶液，升温到室温。把反应溶液倒在硫代硫酸钠水溶液中搅拌 - 会后分取有机层，使用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并，按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤，使用无水硫酸镁干燥后，减压馏去溶剂得到 5- 碘 -2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯 25g。

[0178] MS m/z :464(M^+),69(100)

[0179] (1-5)5-(3- 羟基 -1- 己炔基)-2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯的合成

[0180] 在氮气气氛下，把 25g 的 5- 碘 -2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯溶解在 300mL DMF 中，加入 21mL 三乙胺、0.19g 碘化铜 (I) 及 0.58g 四（三苯膦）钯 (0)，加热到 55℃。用 20 分钟滴加 5.9g 的 1- 己炔 -3- 醇的 DMF(30mL) 溶液，搅拌 3 小时。把反应混合物倒在硫代硫酸钠水溶液中搅拌一会儿后分取有机层，使用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并，按水、10％盐酸 2 次、水、饱和碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水的顺序进行洗涤，用无水硫酸镁干燥后，减压馏去溶剂。按柱色谱（硅胶、甲苯）2 次、活性炭处理（丙酮）、柱色谱（硅胶、己烷 / 丙酮）的顺序精制残渣，得到 5-(3- 羟基 -1- 己炔基)-2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯 20g。

[0181] MS m/z :434(M^+),69(100)

[0182] (1-6)5-(3- 羟基 -1- 己基)-2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯的合成

[0183] 把 20g 的 5-(3- 羟基 -1- 己炔基)-2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯溶解在 80mL 乙醇中，加入 5％钯碳 (50％含水品)2g，在氢压 0.5MPa 下搅拌 6 小时后，放置一夜。过滤除去钯碳，减压馏去溶剂得到 5-(3- 羟基 -1- 己基)-2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯 10g。

[0184] MS m/z :438(M^+),420(100)

[0185] (1-7)7,8- 二氟 -6-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基]-2- 丙基色满的合成

[0186] 在氮气置换下，把 1.23g 氢化钠（油中 60％）悬浮在 18mL DMF 中。用 30 分钟滴加 9g 的 5-(3- 羟基 -1- 己基)-2,3,4- 三氟 -1-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基] 苯的 THF(36mL) 溶液，在 40℃下搅拌 3 小时，在 50℃下搅拌 3 小时。加入甲苯搅拌一会儿后，分取有机层，用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并，按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤，用无水硫酸钠干燥后减压馏去溶剂。按柱色谱（硅胶、己烷）、再结晶（己烷）、再结晶（己烷 / 乙醇）的顺序精制残渣成为无色针状结晶，得到 7,8- 二氟 -6-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基）环己基]-2- 丙基色满 2.5g。

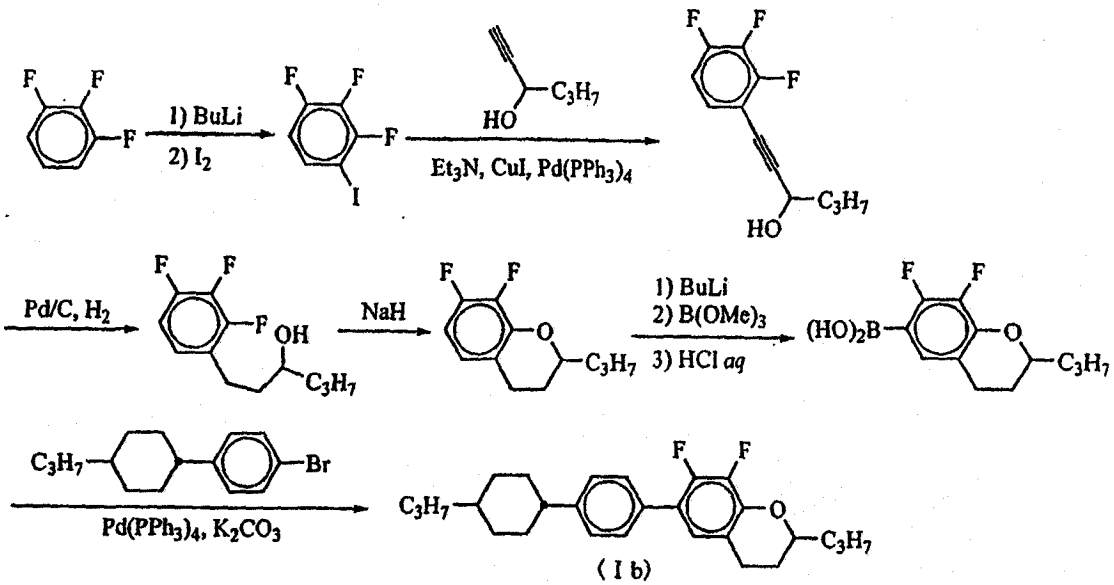
[0187] MS m/z :418(M^+,100)

[0188] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)

[0189] δ (ppm) :0.87(t, J = 7.6Hz,3H),0.97(t, J = 7.2Hz,3H),1.1-1.2(m,6H),1.25-1.65(m,10H),1.65-1.9(m,12H),1.95-2.05(m,1H),2.6-2.85(m,3H),3.9-4.05(m,1H),6.58(d, J = 6.4Hz,1H)

[0190] (实施例 2)6-[4-(反式 -4- 丙基环己基) 苯基]-7,8- 二氟 -2- 丙基色满 (Ib) 的合成

[0191]



[0192] (2-1)4- 碘 -1,2,3- 三氟苯的合成

[0193] 在氮气气氛下,将 1,2,3- 三氟苯溶解于 THF 中,冷却到 -60℃。用 30 分钟滴加丁基锂 (1.56M 己烷溶液),搅拌 2 小时。用 1 小时滴加碘的 THF 溶液,升温到室温。把反应溶液倒在硫代硫酸钠水溶液中,搅拌一会后分取有机层,用甲苯抽提水层。把抽出物和有机层合并,按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤,用无水硫酸镁干燥后,减压馏去溶剂得到 4- 碘 -1,2,3- 三氟苯。

[0194] (2-2)1-(3- 羟基 -1- 己炔基)-2,3,4- 三氟苯的合成

[0195] 在氮气气氛下,将 4- 碘 -1,2,3- 三氟苯溶解于 DMF 中,加入三乙胺、碘化铜 (I) 及四 (三苯膦) 钯 (0),加热到 55℃。用 20 分钟滴加 1- 己炔 -3- 醇的 DMF 溶液,搅拌 3 小时。把反应混合物倒在硫代硫酸钠水溶液中搅拌一会儿后分取有机层,用甲苯抽提水层,把抽出物和有机层合并,按水、10% 盐酸 2 次、水、饱和碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水的顺序进行洗涤,用无水硫酸镁干燥后,减压馏去溶剂。使用柱色谱 (硅胶,甲苯 / 己烷) 精制残渣、得到 1-(3- 羟基 -1- 己炔基)-2,3,4- 三氟苯。

[0196] (2-3)1-(3- 羟基己基)-2,3,4- 三氟苯的合成

[0197] 将 1-(3- 羟基 -1- 己炔基)-2,3,4- 三氟苯溶解于乙醇中,加入 5% 钯碳 (50% 含水品),在氢压 0.5MPa 下搅拌 6 小时后,放置一夜。过滤除去钯碳,减压馏去溶剂得到 1-(3- 羟基 -1- 己基)-2,3,4- 三氟苯。

[0198] (2-4)7,8- 二氟 -2- 丙基色满的合成

[0199] 在氮气置换下，使氢化钠（油中 60％）悬浮在 DMF 中。用 30 分钟滴加 1-(3- 羟基 -1- 己基)-2,3,4- 三氟苯的 THF 溶液，在 50℃下搅拌 3 小时。加入甲苯搅拌一会后，分取有机层，用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并，按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤，用无水硫酸钠干燥后减压馏去溶剂。使用柱色谱（硅胶、己烷）精制残渣，得到 7,8- 二氟 -2- 丙基色满。

[0200] (2-5)7,8- 二氟 -2- 丙基色满 -6- 硼酸的合成

[0201] 在氮气气氛下，将 7,8- 二氟 -2- 丙基色满溶解于 THF 中，冷却到 -60℃。用 30 分钟滴加丁基锂 (1.56M 己烷溶液)，搅拌 2 小时。用 1 小时滴加硼酸三甲酯的 THF 溶液，升温到室温。把反应溶液倒在 10％盐酸中搅拌 2 小时后分取有机层，用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并，按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤，用无水硫酸镁干燥后，减压馏去溶剂得到 7,8- 二氟 -2- 丙基色满 -6- 硼酸。

[0202] (2-6)6-[4-(反式 -4- 丙基环己基) 苯基]-7,8- 二氟 -2- 丙基色满的合成

[0203] 在氮气气氛下，将 4-(反式 -4- 丙基环基) 溴苯溶解于甲苯中，加入 7,8- 二氟 -2- 丙基色满 -6- 硼酸、碳酸钾、水及四（三苯膦）钯 (0)。在加压下，在 90℃下搅拌 5 小时。把反应混合物倒入水中搅拌一会儿后分取有机层，用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并，按水、10％盐酸、饱和食盐水的顺序进行洗涤，用无水硫酸镁干燥后，减压馏去溶剂。经柱色谱（硅胶、甲苯）及再结晶（甲苯 / 己烷）精制残渣，得到 6-[4-(反式 -4- 丙基环己基) 苯基]-7,8- 二氟 -2- 丙基色满。

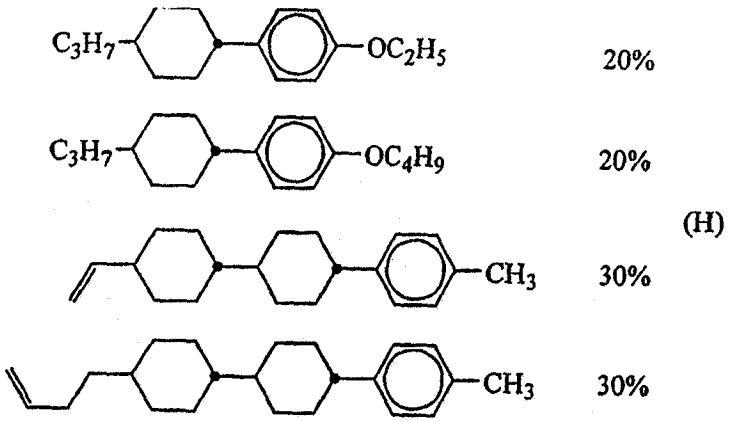
[0204] ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)

[0205] δ (ppm) :0.92(t, J = 7.2Hz,3H),0.97(t, J = 7.2Hz,3H),1.1-1.5(m,11H),1.5-2.1(m,8H),2.5-2.9(m,3H),3.9-4.1(m,1H),6.6-7.0(m,1H),7.1-7.6(m,4H)

[0206] (实施例 3) 液晶组合物的制备 (1)

[0207] 制备由以下的组成构成的主体液晶组合物 (H)。

[0208]



[0209] 这里 (H) 的物性值如下。

[0210] 向列相 - 各向同性液体相转变温度 (T_{N-I}) :103.2℃

[0211] 介电常数各向异性 (Δ ε) :0.03

[0212] 折射率各向异性 (Δn) :0.099

[0213] 制备该主体液晶组合物 (H)90％与实施例 1 制得的 (Ia)10％组成的液晶组合物 (M-1)。该组合物的物性值如下。

[0214] 向列相－各向同性液体相转变温度（T_{N-I}）：109.0℃

[0215] 介电常数各向异性（Δ ε）：-0.52

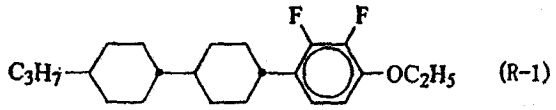
[0216] 折射率各向异性（Δn）：0.098

[0217] 含有本发明化合物（Ia）的液晶组合物（M-1），与主体液晶组合物（H）相比，其向列相－各向同性液体相转变温度（T_{N-I}）升高，介电常数各向异性（Δ ε）减少成为负值。由此表明本发明的化合物（Ia）即使在高的温度下也稳定，呈现向列相，介电常数各向异性是负值，其绝对值极大。

[0218] （比较例 1）液晶组合物的制备

[0219] 制备实施例 3 制得的主体液晶组合物（H）90％与式（R-1）所示化合物 10％组成的液晶组合物（N-1）。

[0220]



(R-1)

[0221] 该组合物的物性值如下。

[0222] 向列相－各向同性液体相转变温度（T_{N-I}）：109.6℃

[0223] 介电常数各向异性（Δ ε）：-0.42

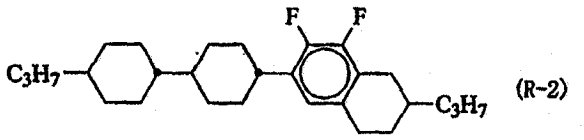
[0224] 折射率各向异性（Δn）：0.100

[0225] 可知含有专利文献 1 所述的式（R-1）所示化合物的液晶组合物（N-1），与实施例所述的（M-1）相比，其介电常数各向异性的绝对值小，折射率各向异性也稍大。

[0226] （比较例 2）液晶组合物的制备

[0227] 制备实施例 3 制得的主体液晶组合物（H）90％与式（R-2）所示化合物 10％组成的液晶组合物（N-2）。

[0228]



(R-2)

[0229] 该组合物的物性值如下。

[0230] 向列相－各向同性液体相转变温度（T_{N-I}）：109.4℃

[0231] 介电常数各向异性（Δ ε）：-0.22

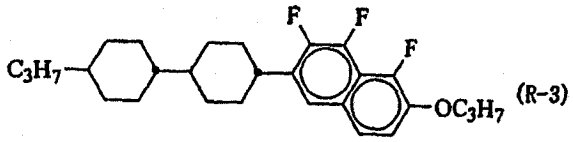
[0232] 折射率各向异性（Δn）：0.099

[0233] 可知含有专利文献 2 所述的式（R-2）所示化合物的液晶组合物（N-2），与实施例 3 所述的（M-1）相比，其介电常数各向异性的绝对值小。

[0234] （比较例 3）液晶组合物的制备

[0235] 制备实施例 3 制得的主体液晶组合物（H）90％与式（R-3）所示化合物 10％组成的液晶组合物（N-3）。

[0236]



[0237] 该组合物的物性值如下。

[0238] 向列相－各向同性液体相转变温度（T_{N-I}）：114.5℃

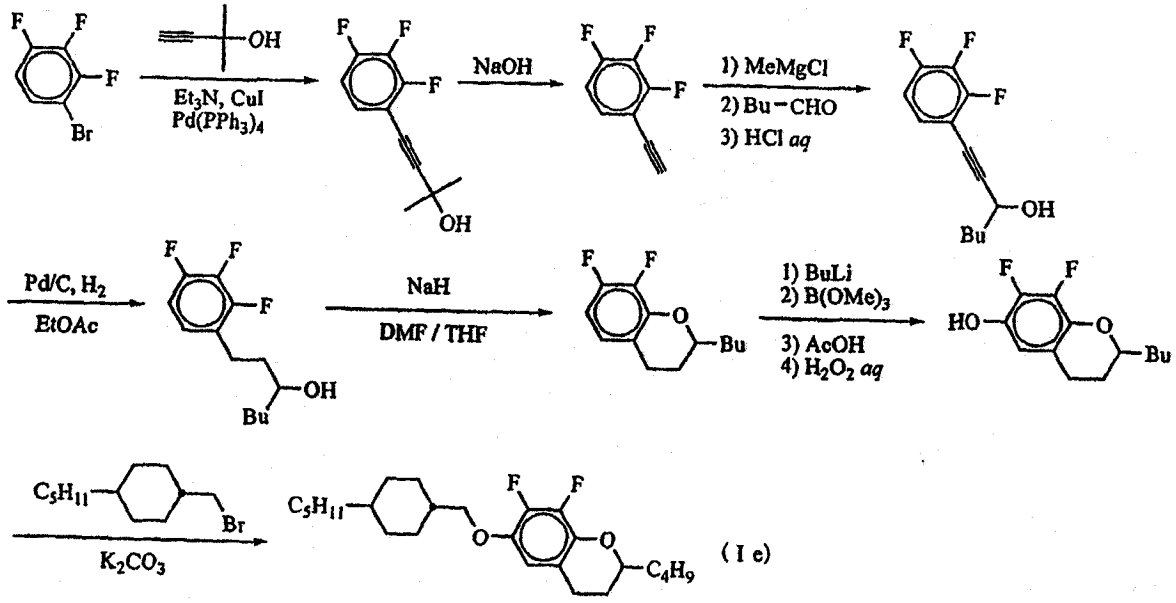
[0239] 介电常数各向异性（Δ ε）：-0.60

[0240] 折射率各向异性（Δn）：0.105

[0241] 含有专利文献3所述的式(R-3)所示化合物的液晶组合物(N-3)，与实施例3所述的(M-1)相比，虽然其介电常数各向异性的绝对值大，但折射率各向异性变得相当大。

[0242] （实施例4）2-丁基-7,8-二氟-6-（反式-4-戊基环己基甲氧基）色满(Ie)的合成

[0243]



[0244] (4-1)1-(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,3,4-三氟苯的合成

[0245] 在氮气置换下，将247g的2,3,4-三氟溴苯溶解于740mL DMF中，加入247mL三乙胺、3.7g四（三苯膦）钯(0)及4.4g碘化铜(I)，加热到70℃。用1小时加入108g的3-甲基-1-丁炔-3-醇，在室温下搅拌2小时，在50℃下搅拌1小时，在60℃下搅拌30分钟，在80℃下搅拌2小时。加入500mL水放冷到室温，加入200mL浓盐酸。使用乙酸乙酯对其抽提2次，将抽出物与有机层合并，按水、饱和食盐水的顺序进行洗涤，用无水硫酸镁进行干燥。减压馏去溶剂，采用减压蒸馏(78-84℃/0.65-0.70mmHg)精制残渣，制得黄色固体的1-(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,3,4-三氟苯229g。

[0246] (4-2)1-乙炔基-2,3,4-三氟苯的合成

[0247] 向229g的1-(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,3,4-三氟苯中加入23g氢氧化钠，在120℃下搅拌1小时，采用常压蒸馏装置馏去生成的丙酮。采用减压蒸馏(101-108℃/34kPa(256mmHg))对其进行精制，得到大致无色油状物质1-乙炔基-2,3,4-三氟苯110g。

[0248] (4-3)1-(3- 羟基 -1- 庚炔基)-2,3,4- 三氟苯的合成

[0249] 在氮气置换下,将 110g 的 1- 乙炔基 -2,3,4- 三氟苯溶解于 440mLTHF 中。冰冷下,用 1 小时滴加 846mL 溴化甲基镁 (1.0M 甲苯 /THF = 4/1 中),直接搅拌 30 分钟。用 1 小时滴加戊醇 72.8g,升温到室温搅拌 1 小时。把反应溶液倒在冰 300g/ 浓盐酸 300mL 中搅拌一会儿,分取有机层,用甲苯抽提水层。把抽出物与有机层合并,用水、饱和食盐水洗涤,用无水硫酸镁干燥,减压馏去溶剂得到褐色油状物质。使用柱色谱 (硅胶、甲苯) 对其进行精制,得到红褐色油状物质 1-(3- 羟基 -1- 庚炔基)-2,3,4- 三氟苯 183g。

[0250] (4-4)1-(3- 羟基庚基)-2,3,4- 三氟苯的合成

[0251] 把 183g 的 1-(3- 羟基 -1- 庚炔基)-2,3,4- 三氟苯溶解于 730mL 乙酸乙酯中,加入 5% 钯碳 (50% 含水品)9g,在氢压 0.4MPa 下搅拌 6 小时。过滤除去催化剂 (使用纤维素),减压馏去溶剂,得到淡黄色固体 1-(3- 羟基庚基)-2,3,4- 三氟苯 170g。

[0252] (4-5)2- 丁基 -7,8- 二氟色满的合成

[0253] 在氮气置换下,将 28.6g 氢化钠悬浮在 160mL THF 及 160ml DMF 中。少量滴加 170g 的 1-(3- 羟基庚基)-2,3,4- 三氟苯的 THF(160mL) 溶液,加入 160mL DMF,加热到 55℃。确认开始自放热,用 1 小时滴加剩余的溶液,在 50℃下搅拌 30 分钟。把反应溶液倒在水中,加入浓盐酸分取有机层。用己烷抽提水层,合并有机层,用水、饱和碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水洗涤,用无水硫酸镁干燥。减压馏去溶剂,得到淡褐色油状物质 170g。采用柱色谱 (硅胶、己烷)、减压蒸馏 (70-126℃ /3mmHg)、柱色谱 (硅胶、己烷) 对其进行精制,得到大致无色油状物质 2- 丁基 -7,8- 二氟色满 85g。

[0254] (4-6)2- 丁基 -7,8- 二氟色满 -2- 醇的合成

[0255] 在氮气置换下,将 85g 的 2- 丁基 -7,8- 二氟色满溶解于 340mL THF 中。冷却到 -70℃后,用 30 分钟滴加 236mL 丁基锂 (1.59M 己烷中),然后在 -50℃～ -60℃下搅拌 30 分钟。用 30 分钟滴加 43g 硼酸三甲酯,慢慢升温到 0℃。用 10 分钟滴加 32mL 乙酸,搅拌 10 分钟后用 30 分钟滴加 30% 过氧化氢水溶液,直接搅拌 1 小时。加入 200mL 水,分取有机层,用乙酸乙酯抽提水层。把抽出物与有机层合并,用水、饱和食盐水洗涤后,用无水硫酸镁干燥。减压馏去溶剂得到淡黄色油状物质 101g。采用柱色谱 (硅胶、己烷→己烷 / 乙酸乙酯) 对其进行精制,得到淡黄色油状油质 2- 丁基 -7,8- 二氟色满 -2- 醇 40g。

[0256] (4-7)2- 丁基 -7,8- 二氟 -6-(反式 -4- 戊基环己基甲氧基) 色满 (Ie) 的合成

[0257] 将 20.5g 的 2- 丁基 -7,8- 二氟色满 -2- 醇溶解于 70mL DMF 中,加入 25.1g 溴 - 反式 -4- 戊基环己基甲烷及 11.7g 无水碳酸钾,加热回流 1 小时。把反应溶液倒在 10% 盐酸中搅拌一会儿,用甲苯抽提。按 10% 盐酸 2 次、水、5% 氢氧化钠水溶液 2 次、水、饱和碳酸氢钠水溶液 2 次、饱和食盐水的顺序洗涤有机层,用无水硫酸镁进行干燥。减压馏去溶剂,采用柱色谱 (硅胶、己烷)、再结晶 (丙酮 / 甲醇)、减压蒸馏 (227℃ /0.6mmHg)、柱色谱 (硅胶、己烷 / 甲苯)、再结晶 (丙酮 / 甲醇)、再结晶 (丙酮 / 甲醇) 精制得到的褐色油状物质,得到无色结晶 2- 丁基 -7,8- 二氟 -6-(反式 -4- 戊基环己基甲氧基) 色满 (Ie)8.8g。

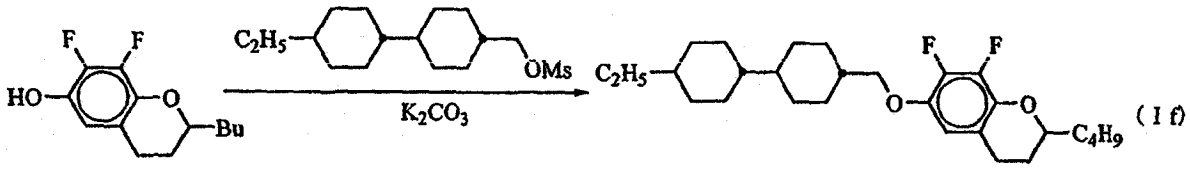
[0258] MS m/z :408(M^+),55(100)

[0259] ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)

[0260] δ (ppm) :0.88(t, J = 6.8Hz,3H),0.93(t, J = 6.8Hz,3H),0.9-2.1(m,26H),2.6-2.8(m,2H),3.73(d, J = 6.4Hz,2H),3.9-4.0(m,1H),6.38(d, J = 7.6Hz,1H)

[0261] （实施例 5）2- 丁氧基 -7,8- 二氟 -6-（反式 -4-（反式 -4- 乙基环己基）环己基甲氧基）色满（If）的合成

[0262]



[0263] 将 20.5g 的 2- 丁基 -7,8- 二氟色满 -2- 醇溶解于 70mL DMF 中，加入 25g 甲磺酸 4-（反式 -4- 乙基环己基）环己基甲酯及 11.4g 无水碳酸钾，加热回流 3 小时。把反应溶液倒在 10％盐酸中搅拌一会儿，用甲苯抽提。按 10％盐酸 2 次、水、5％氢氧化钠水溶液 2 次、水、饱和碳酸氢钠水溶液 2 次、饱和食盐水的顺序洗涤有机层，用无水硫酸镁进行干燥。减压馏去溶剂，采用柱色谱（硅胶、己烷 / 甲苯）、再结晶（己烷）、再结晶（丙酮）、再结晶（丙酮）精制得到的褐色固体，得到无色结晶 2- 丁氧基 -7,8- 二氟 -6-（反式 -4-（反式 -4- 乙基环己基）环己基甲氧基）色满（If）14.7g。

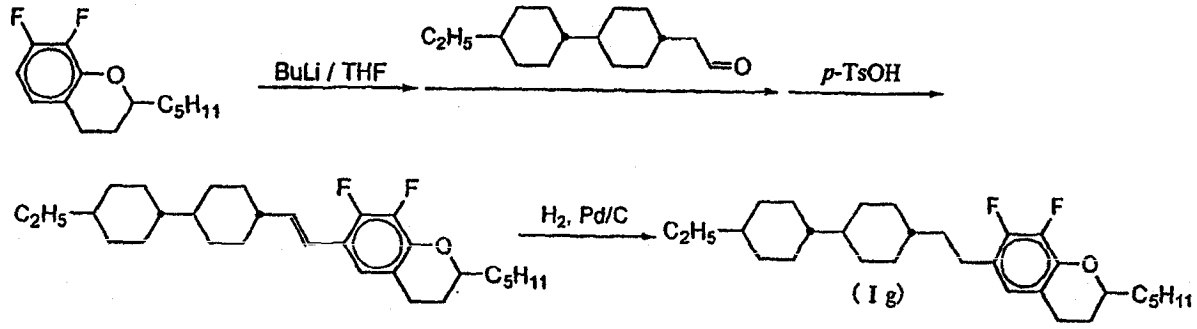
[0264] MS m/z :448(M^+),242(100)

[0265] ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$)

[0266] δ (ppm) :0.86(t, J = 7.2Hz,3H),0.93(t, J = 6.8Hz,3H),0.8-2.1(m,30H),2.6-2.8(m,2H),3.72(d, J = 6.4Hz,2H),3.9-4.0(m,1H),6.38(d, J = 8.0Hz,1H)

[0267] （实施例 6）6-[2-（反式 -4′ - 乙基双环己基 - 反式 -4- 基）乙基]-7,8- 二氟 -2- 戊基色满（Ig）的合成

[0268]



[0269] (6-1)6-[2-（反式 -4′ - 乙基双环己基 - 反式 -4- 基）乙烯基]-7,8- 二氟 -2- 戊基色满的合成

[0270] 在 -78℃下向 30g 的 7,8- 二氟 -2- 戊基色满的 THF(120mL) 溶液中滴加丁基锂 / 己烷溶液 (90mL、0.14mol)。在 -50℃下搅拌 5 小时，滴加 35g 反式 -4- 乙基双环己基 -4- 基乙醛的 THF(70mL) 溶液。用 2 小时升温到 0℃，加入 3M 盐酸。用乙酸乙酯进行抽提 (2 次)。把抽出物与有机层合并，按饱和碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水的顺序洗涤，用无水硫酸钠干燥，得到黄色的固体 77g。粗生成物不精制在以下的反应中使用。

[0271] 向粗精制物 (77g) 的甲苯 (150mL) 溶液中加入 3.5g 对甲苯磺酸一水合物。加热回流直到没有从水分离器馏出的水（约 3 小时）。将反应液放冷，加入饱和碳酸氢钠水溶液。用甲苯抽提水层。用饱和食盐水洗涤，用无水硫酸镁干燥。浓缩得到茶色的粉末。采用柱色谱（氧化铝、己烷）精制，得到 6-[2-（反式 -4′ - 乙基双环己基 - 反式 -4- 基）乙

烯基]-7,8-二氟-2-戊基色满 55g 的微黄色粉末。

[0272] (6-2)6-[2-(反式-4′-乙基双环己基-反式-4-基)乙基]-7,8-二氟-2-戊基色满(Ig)的合成

[0273] 向 75g 6-[2-(反式-4′-乙基双环己基-反式-4-基)乙烯基]-7,8-二氟-2-戊基色满的 THF/乙醇溶液(350ml/350ml)中加入 5%钯碳(50%含水品)3.5g,氢压下(0.5MPa)、室温下搅拌 5 小时。过滤(使用次乙酰塑料)反应液后,馏去溶剂,采用柱色谱(硅胶、已烷)、再结晶 2 次(丙酮)精制得到的微黄色粉末,得到 6-[2-(反式-4′-乙基双环己基-反式-4-基)乙基]-7,8-二氟-2-戊基色满(Ig)30g 的白色粉末。

[0274] MS m/z:389(M^+)

[0275] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)

[0276] δ(ppm):0.77-1.08(m,10H),0.86(t,J = 7.2Hz,3H),0.91(t,J = 7.0Hz,3H),1.14-1.22(m,3H),1.26(s,1H),1.30-1.37(m,4H),1.39-1.46(m,3H),1.51-1.83(m,12H),1.96-2.10(m,1H),2.53(t,J = 7.8Hz,2H),2.66-2.82(m,2H),3.98-4.01(m,1H),6.55(d,J = 6.8Hz,1H)

[0277] (实施例 7)液晶组合物的制备(2)

[0278] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物(H)90%与实施例 4 制得的式(Ie)所示化合物 10%组成的液晶组合物(M-2)。该组合物的物性值如下。

[0279] 向列相-各向同性液体相转变温度(T_{N-I}):93.4℃

[0280] 介电常数各向异性(Δε):-0.63

[0281] 折射率各向异性(Δn):0.095

[0282] (实施例 8)液晶组合物的制备(3)

[0283] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物(H)90%与实施例 5 制得的式(If)所示化合物 10%组成的液晶组合物(M-3)。该组合物的物性值如下。

[0284] 向列相-各向同性液体相转变温度(T_{N-I}):104.2℃

[0285] 介电常数各向异性(Δε):-0.60

[0286] 折射率各向异性(Δn):0.097

[0287] (实施例 9)液晶组合物的制备(4)

[0288] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物(H)90%与实施例 6 制得的式(Ig)所示化合物 10%组成的液晶组合物(M-4)。该组合物的物性值如下。

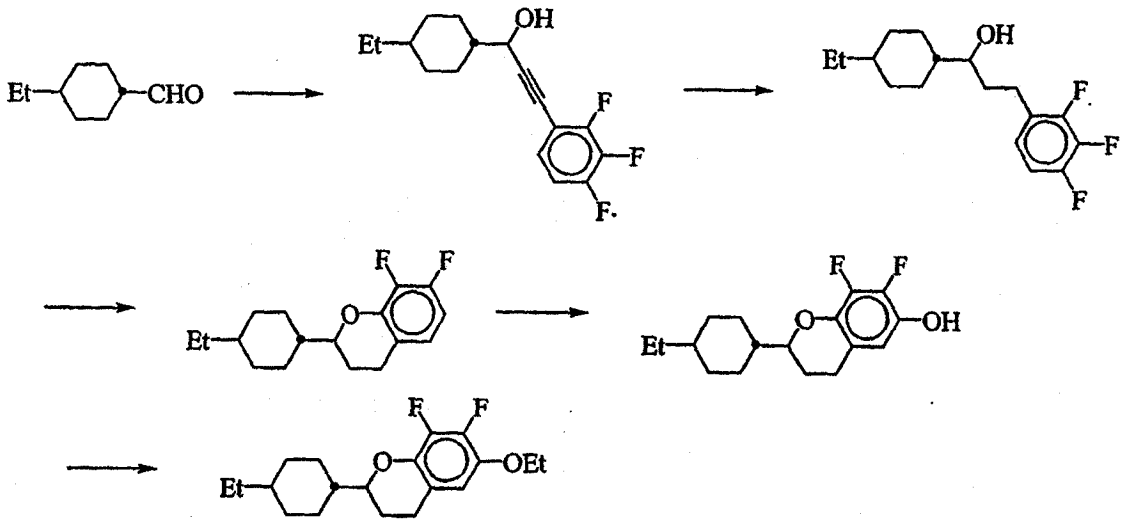
[0289] 向列相-各向同性液体相转变温度(T_{N-I}):104.8℃

[0290] 介电常数各向异性(Δε):-0.43

[0291] 折射率各向异性(Δn):0.097

[0292] (实施 10)6-乙氧基-2-(反式-4-乙基环己基)-7,8-二氟色满的合成

[0293]



[0294] 在0℃下向2,3,4-三氟苯基乙炔(20g)的四氢呋喃(THF)(100mL)溶液中滴加1.5M溴化甲基镁-THF溶液(93mL),搅拌1小时。向其滴加反式-4-乙基环己烷甲醛(18g)的THF(50ml)溶液,搅拌1小时。将反应液倒在5%盐酸中,用乙酸乙酯抽提后,进行浓缩。采用硅胶柱色谱(己烷:乙酸乙酯=9:1)精制残渣,得到1-(反式-4-乙基环己基)-3-(2,3,4-三氟苯基)-2-丙炔-1-醇(38g)。

[0295] 在室温、氢4个大气压下,将1-(反式-4-乙基环己基)-3-(2,3,4-三氟苯基)-2-丙炔-1-醇(38g)、5%钯-碳(含水50%、2g)的乙酸乙酯200ml混合液搅拌4小时。用次乙酰塑料过滤钯-碳,浓缩滤液,得到1-(反式-4-乙基环己基)-3-(2,3,4-三氟苯基)-1-丙醇(38g)。

[0296] 用己烷洗涤氢化钠(40%油性、7g)后,加入二甲基甲酰胺(DMF)(200ml)。在40℃下,用1小时滴加1-(反式-4-乙基环己基)-3-(2,3,4-三氟苯基)-1-丙醇(38g)的DMF(50ml)溶液后,再搅拌3小时。把反应液倒在5%盐酸中,用己烷抽提后,进行浓缩。采用硅胶柱色谱(己烷)精制残渣,得到2-(反式-4-乙基环己基)-7,8-二氟色满(28g)。

[0297] 在-60℃下,向2-(反式-4-乙基环己基)-7,8-二氟色满(28g)的THF(150ml)溶液中滴加1.6M丁基锂-己烷溶液(65ml),在-50℃下搅拌2小时。向其滴加硼酸三甲酯(15g),搅拌30分钟后,用2小时升温到0℃。向其加入乙酸(10ml)搅拌20分钟后,慢慢地加入30%过氧化氢水溶液(20ml),搅拌1小时。加入水(100ml),用乙酸乙酯抽提后,进行浓缩。采用硅胶柱色谱(己烷:乙酸乙酯=4:1)精制残渣,得到2-(反式-4-乙基环己基)-7,8-二氟-6-羟基色满(28g)。

[0298] 将2-(反式-4-乙基环己基)-7,8-二氟-6-羟基色满(28g)、碘乙烷(25g)、无水碳酸钾(15g)的DMF(100ml)悬浮液加热回流2小时。把反应液倒在5%盐酸中,用甲苯抽提后进行浓缩。采用硅胶柱色谱(己烷:乙酸乙酯=9:1)精制残渣,得到6-乙氧基-2-(反式-4-乙基环己基)-7,8-二氟色满(30g)。用丙酮再结晶,得到纯品26g。

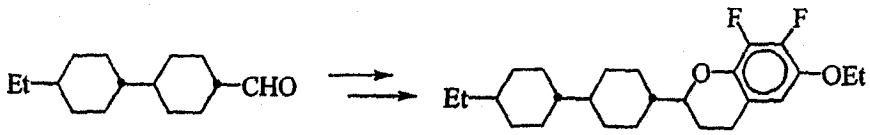
[0299] 熔点:90℃

[0300] ^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ 6.37(dd, J = 8.3 及 2.0Hz,1H),3.99(q, J = 7.1Hz,2H),3.70(ddd, J = 10.0,6.5 及 2.2Hz,1H),2.6-2.8(m,2H),1.93-2.05(m,2H),1.65-1.85(m,4H),1.5-1.65(m,1H),1.38(t, J = 7.1Hz,3H),1.05-1.24(m,5H),0.82-0.95(m,2H),

0.85(t, J = 7.6Hz, 3H)

[0301] (实施例 11)6- 乙氧基 -2-[反式 -4-(反式 -4- 乙基环己基) 环己基]-7,8- 二氟色满的合成

[0302]



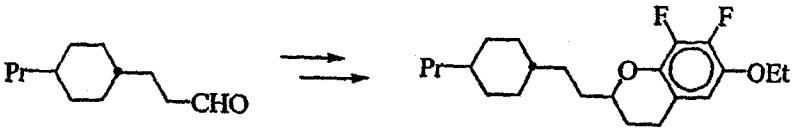
[0303] 与 6- 乙氧基 -2-(反式 -4- 乙基环己基)-7,8- 二氟色满的合成同样,使用反式,反式 -4′ - 乙基双环己基 -4- 甲醛代替反式 -4- 乙基环己烷甲醛,合成 6- 乙氧基 -2-[反式 -4-(反式 -4- 乙基环己基) 环己基]-7,8- 二氟色满。

[0304] 相转变温度 Cr 147 N 162 I

[0305] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ 6.37(broad dd, J = 8.37 及 1.7Hz, 1H), 3.99(q, J = 7.1Hz, 2H), 3.69(ddd, J = 9.8, 6.6 及 2.0Hz, 1H), 2.6-2.8(m, 2H), 1.9-2.1(m, 2H), 1.65-1.85(m, 6H), 1.48-1.60(m, 1H), 1.37(t, J = 7.1Hz, 3H), 0.75-1.25(m, 15H), 0.84(t, J = 7.3Hz, 3H)

[0306] (实施例 12)6- 乙氧基 -7,8- 二氟 -2-[2-(反式 -4- 丙基环己基) 乙基] 色满的合成

[0307]



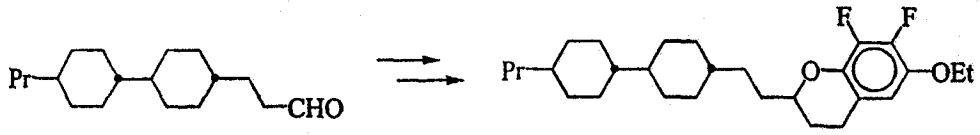
[0308] 与 6- 乙氧基 -2-(反式 -4- 乙基环己基)-7,8- 二氟色满的合成同样,使用 3-(反式 -4- 丙基环己基) 丙醛代替反式 -4- 乙基环己烷甲醛,合成 6- 乙氧基 -7,8- 二氟 -2-[2-(反式 -4- 丙基环己基) 乙基] 色满。

[0309] 熔点 77℃

[0310] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ 6.38(dd, J = 8.4 及 2.0Hz, 1H), 3.99(q, J = 7.1Hz, 2H), 3.88-3.96(m, 1H), 2.6-2.8(m, 2H), 1.94-2.02(m, 1H), 1.55-1.85(m, 7H), 1.38(t, J = 7.1Hz, 3H), 1.00-1.45(m, 8H), 0.85(t, J = 7.3Hz, 3H), 0.8-0.95(m, 4H)

[0311] (实施例 13)6- 乙氧基 -7,8- 二氟 -2-[2-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己基] 乙基] 色满的合成

[0312]



[0313] 与 6- 乙氧基 -2-(反式 -4- 乙基环己基)-7,8- 二氟色满的合成同样,使用 3-(反式,反式 -4′ - 丙基环己烷 -4- 基) 丙醛代替反式 -4- 乙基环己烷甲醛,合成 6- 乙氧基 -7,8- 二氟 -2-[2-[反式 -4-(反式 -4- 丙基环己基) 环己基] 乙基] 色满。

[0314] 相转变温度 Cr 126 N 160 I

[0315] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ 6.37(broad dd, J = 8.3 及 1.8Hz, 1H), 3.99(q, J = 6.9Hz, 2H),

3.88-3.96(m,1H),2.6-2.8(m,2H),1.93-2.03(m,1H),1.55-1.85(m,11H),1.78(t,J = 6.9Hz,3H),1.2-1.45(m,8H),0.84(t,J = 7.3Hz,3H),0.75-1.05(m,10H)

[0316] (实施例 14) 液晶组合物的制备 (5)

[0317] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物 (H)90%与实施例 4 制得的式 (Ie) 所示化合物 10%组成的液晶组合物 (M-5)。该组合物的物性值如下。

[0318] 向列相 - 各向同性液体相转变温度 (T_{N-I}) :93.4℃

[0319] 介电常数各向异性 (Δ ε) :-0.63

[0320] 折射率各向异性 (Δn) :0.095

[0321] (实施例 15) 液晶组合物的制备 (6)

[0322] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物 (H)90%与实施例 5 制得的式 (If) 所示化合物 10%组成的液晶组合物 (M-6)。该组合物的物性值如下。

[0323] 向列相 - 各向同性液体相转变温度 (T_{N-I}) :104.2℃

[0324] 介电常数各向异性 (Δ ε) :-0.60

[0325] 折射率各向异性 (Δn) :0.097

[0326] (实施例 16) 液晶组合物的制备 (7)

[0327] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物 (H)90%与实施例 6 制得的式 (Ig) 所示化合物 10%组成的液晶组合物 (M-7)。该组合物的物性值如下。

[0328] 向列相 - 各向同性液体相转变温度 (T_{N-I}) :104.8℃

[0329] 介电常数各向异性 (Δ ε) :-0.43

[0330] 折射率各向异性 (Δn) :0.097

[0331] (实施例 17) 液晶组合物的制备 (8)

[0332] 制备由实施例 3 制得的主体液晶组合物 (H)90%与实施例 6 制得的式 (Ig) 所示化合物 10%组成的液晶组合物 (M-8)。该组合物的物性值如下。

[0333] 向列相 - 各向同性液体相转变温度 (T_{N-I}) :104.8℃

[0334] 介电常数各向异性 (Δ ε) :-0.43

[0335] 折射率各向异性 (Δn) :0.097

[0336] 本申请发明的液晶组合物的物性值示于以下的表中。

[0337] 表 1 本申请发明的化合物的物性

[0338]

化合物	T_{N-I}(℃)	Δ ε	Δn
主体液晶组合物 (H)	103.2	0.03	0.099
实施例 1(M-1)	109.0	-0.52	0.098
实施例 4(M-2)	93.4	-0.63	0.095
实施例 5(M-3)	104.2	-0.60	0.097
实施例 6(M-4)	104.8	-0.44	0.097

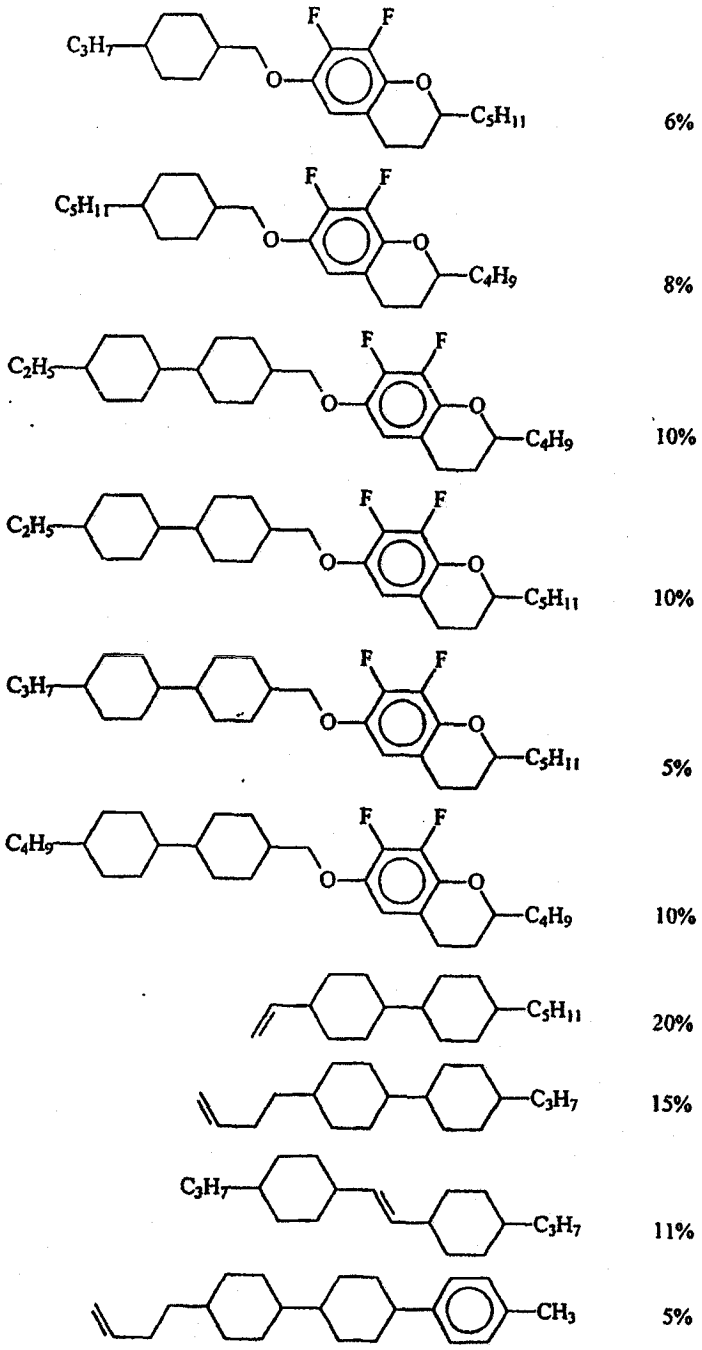
实施例 10(M-5)	102.0	-0.77	0.096
实施例 11(M-6)	103.4	-0.71	0.098
实施例 12(M-7)	101.4	-0.73	0.097
实施例 13(M-8)	103.5	-0.57	0.098
比较例 1(N-1)	109.6	-0.42	0.100
比较例 2(N-2)	109.4	-0.22	0.099
比较例 3(N-3)	110.6	-0.37	0.111

[0339] 由该表看出，作为使用本申请发明色满系化合物的液晶组合物的 (M-1) ～ (M-8)，具有负的绝对值大的介电常数各向异性，折射率各向异性也小。反之，具有 2,3- 二氟亚苯基的比较例 1 的液晶组合物 (N-1)，介电常数各向异性的绝对值小，折射率各向异性也略小。此外，使用了 7,8- 二氟四氢化萘系化合物的比较例 2 的液晶组合物 (N-2)，其介电常数各向异性的绝对值小，使用了 1,7,8- 三氟萘系化合物的比较例 3 的液晶组合物 (N-3)，虽然介电常数各向异性的绝对值比较大，但折射率各向异性却变得相当大。

[0340] (实施例 18) 液晶组合物的制备 (9)

[0341] 作为使用了多个通式 (1) 所示化合物的液晶组合物，制备以下式表示的液晶组合物。

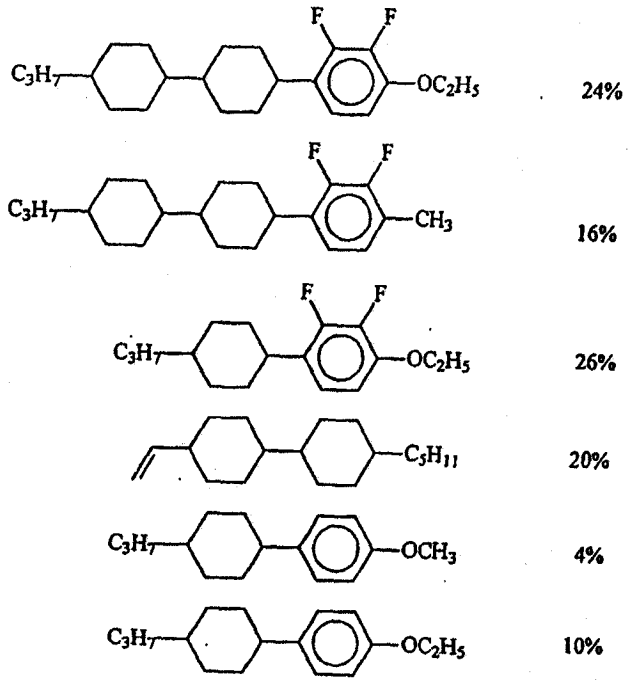
[0342]



[0343] 实施例 18 的特性是 T_{N-I} :84℃，Δn :0.068，Δε :-3.2。此外，作为比较例，制备置换成不含通式 (1) 的化合物的比较例 4。

[0344] （比较例 4）

[0345]

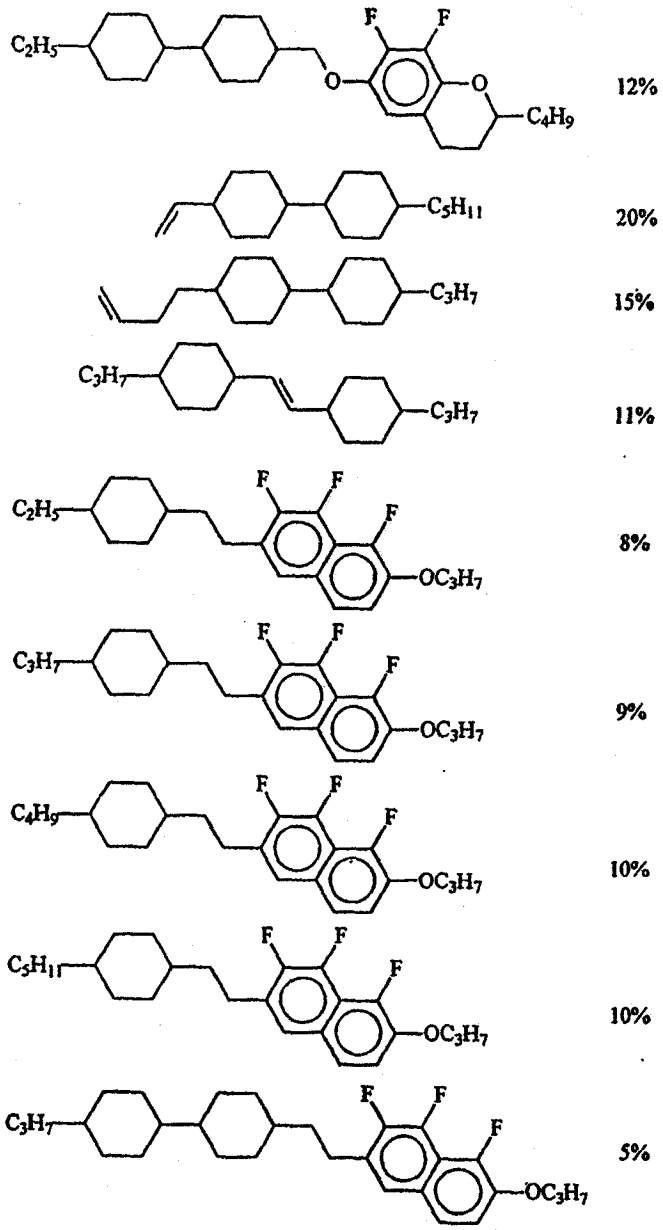


[0346] 比较例 4 的特性是 T_{N-I} :59℃，Δn :0.076，Δε :-2.8。说明实施例 18 的液晶组合物具有小的 Δn 和绝对值大的负的 Δε。使用这种液晶组合物可以制造具有优异显示品位的液晶显示元件。

[0347] （实施例 19）液晶组合物的制备 (10)

[0348] 制备以下式表示的液晶组合物。

[0349]

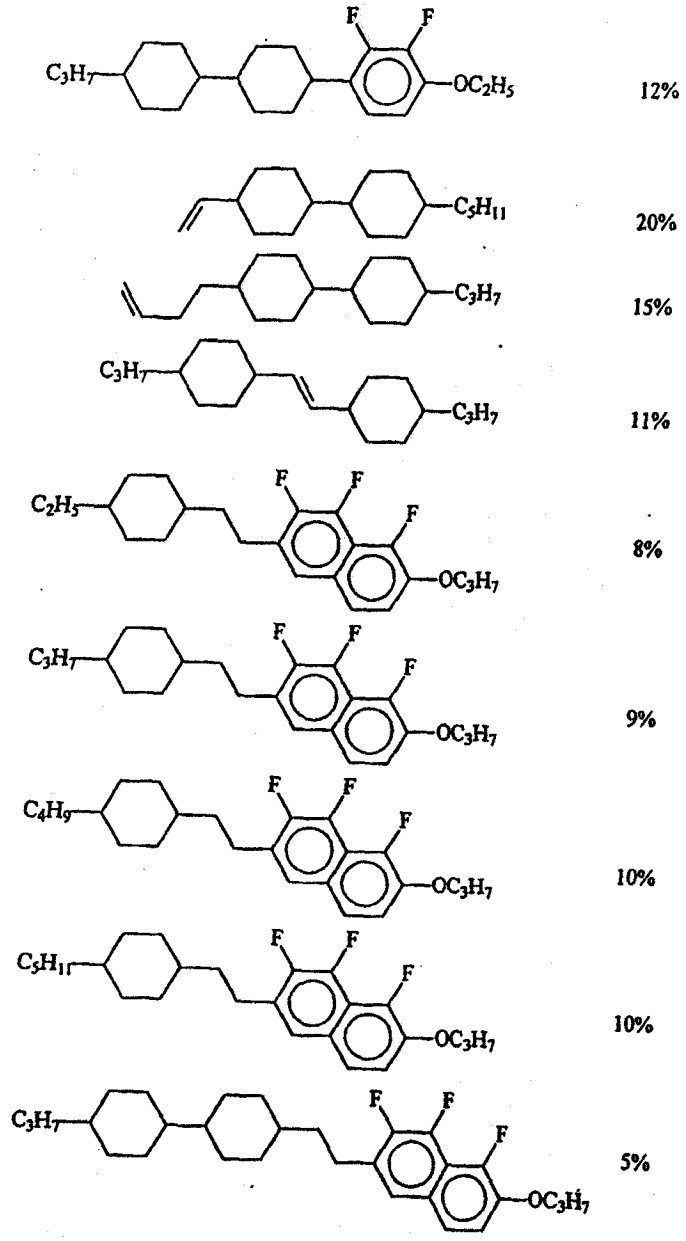


[0350] 实施例 19 的特性是 T_{N-I} :80℃，Δn :0.087，Δε :-4.0。使用该液晶组合物可以制造显示品位优异的液晶显示元件。

[0351] （比较例 5）

[0352] 制备在实施例 19 的液晶组合物中将通式 (1) 表示的化合物置换成类似的化合物的比较例 5。

[0353]

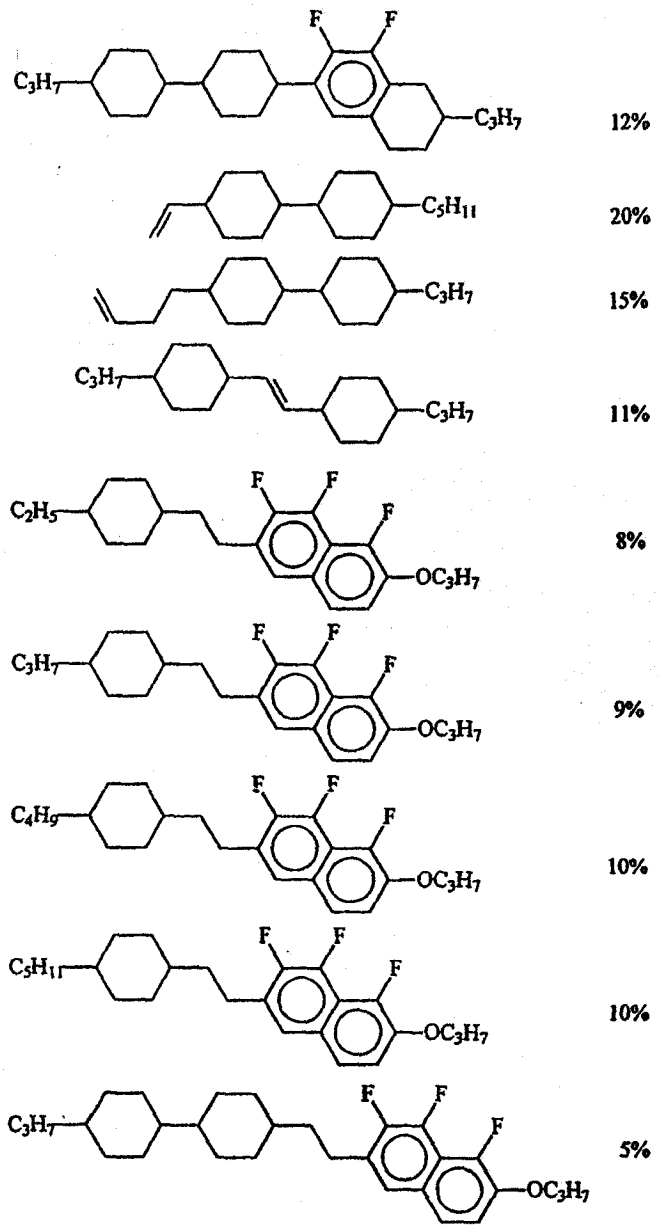


[0354] 比较例 5 的特征是 T_{N-I} :82℃，Δn :0.090，Δε :-3.7，与实施例 19 的液晶组合物相比，Δn 增大、Δε 的绝对值减少。

[0355] （比较例 6）

[0356] 此外，制备在实施例 19 的液晶组合物中，将通式 (1) 表示的化合物置换成具有四氢萘环的类似化合物的比较例 6。

[0357]

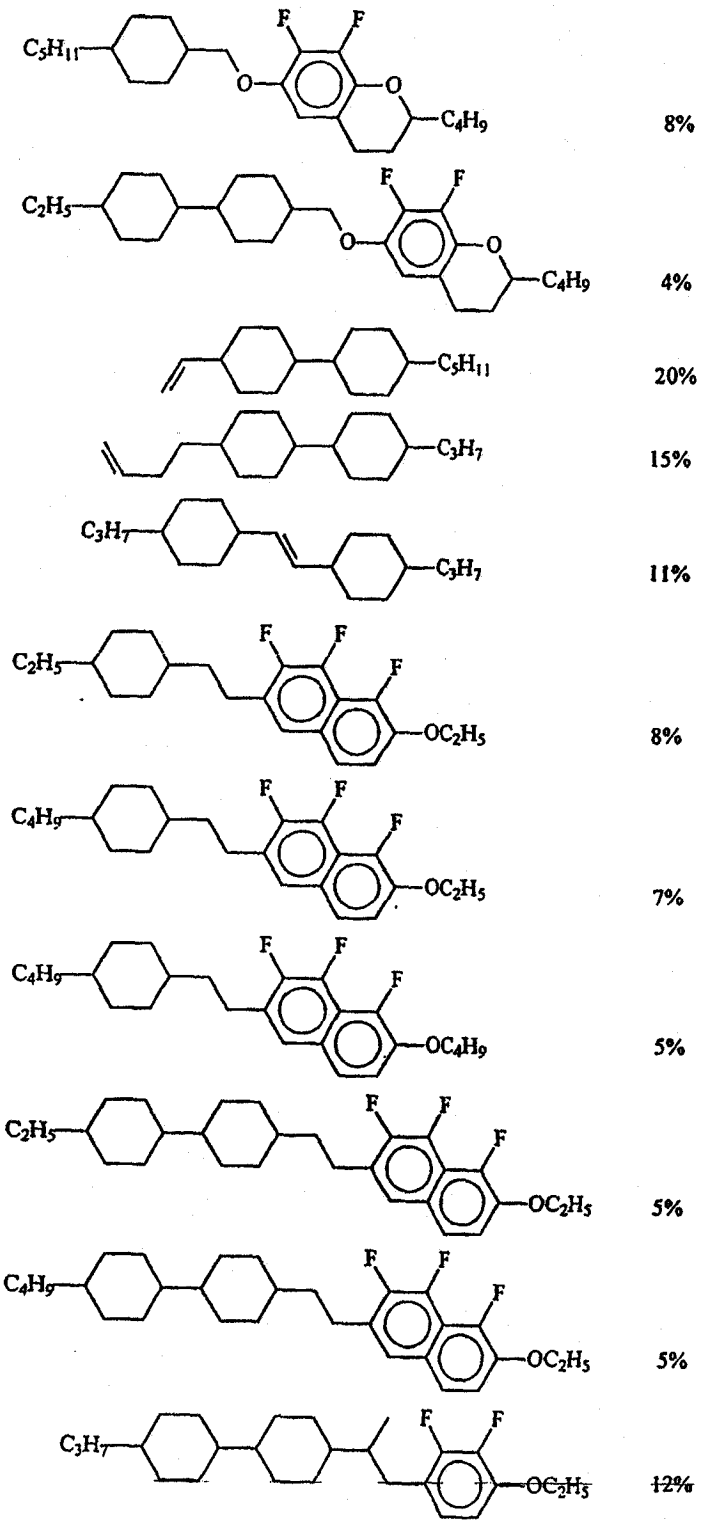


[0358] 比较例 6 的特征是 T_{N-I} :81℃，Δn :0.089，Δε :-3.1。比较例 6 的液晶组合物的Δε 的绝对值进一步减小。

[0359] （实施例 20）液晶组合物的制备 (11)

[0360] 制备以下式表示的液晶组合物。

[0361]

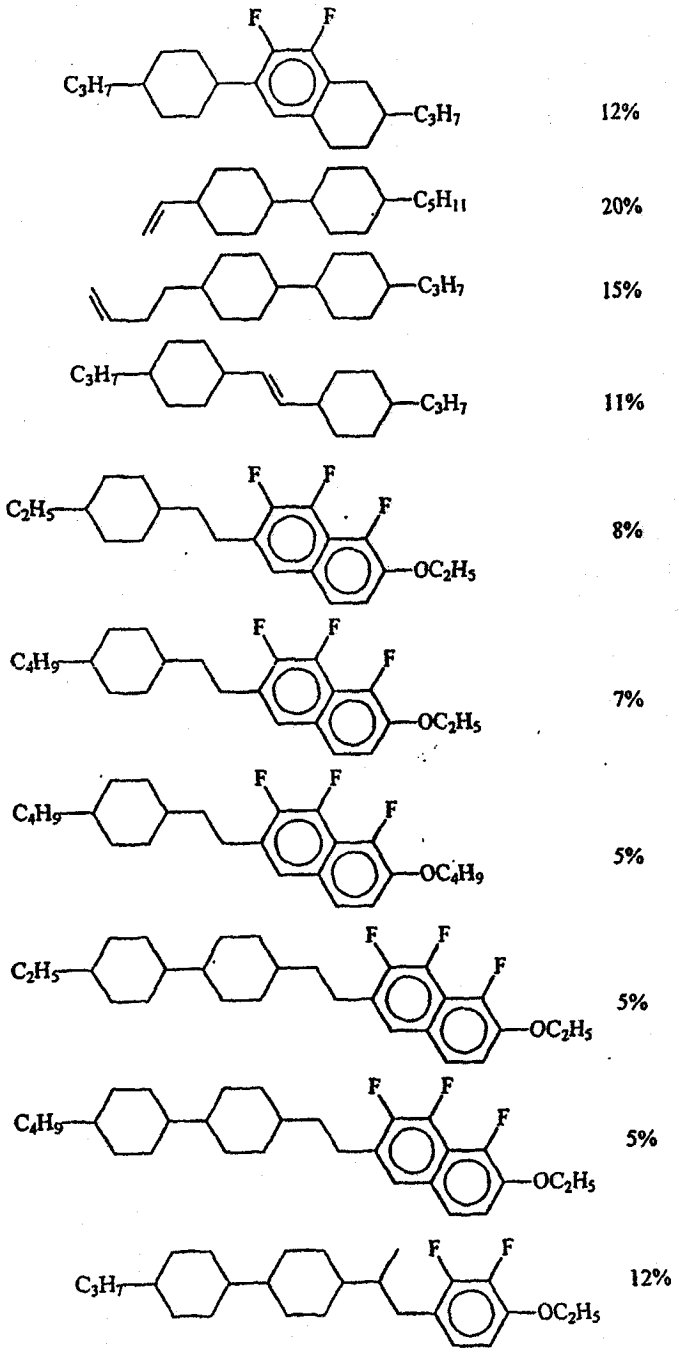


[0362] 实施例 20 的特性是 T_{N-I} :82℃，Δn :0.081，Δε :-3.3。使用该液晶组合物可以制造显示品位优异的液晶显示元件。

[0363] （比较例 7）

[0364] 作为比较例，制备在实施例 20 的液晶组合物中将通式 (1) 表示的化合物置换成具有四氢萘环的类似化合物的比较例 7。

[0365]

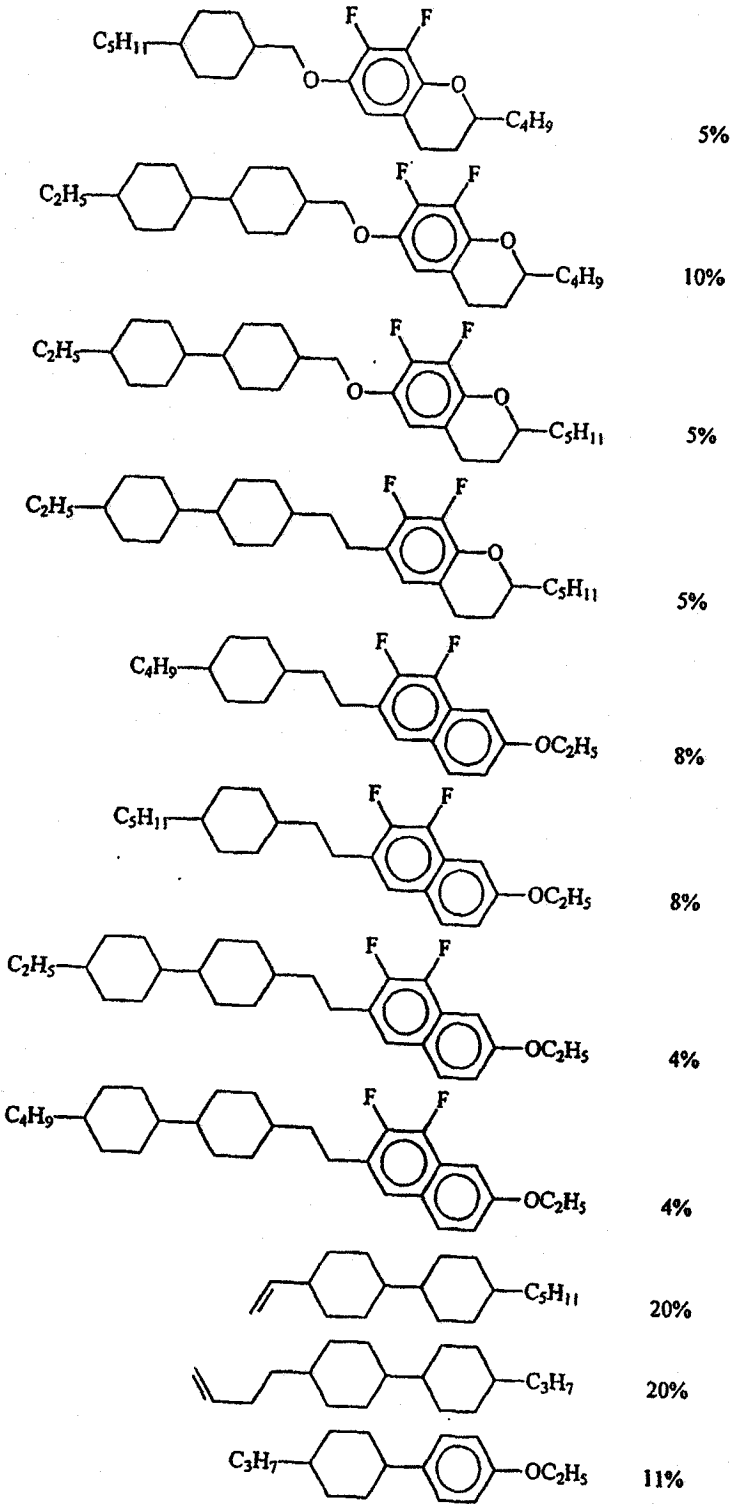


[0366] 比较例 7 的特性是 T_{N-I} :79℃，Δn :0.084，Δε :-2.8。与实施例 20 比较，可知Δε 的绝对值减小很多。

[0367] （实施例 21）液晶组合物的制备 (12)

[0368] 制备以下式表示的液晶组合物。

[0369]

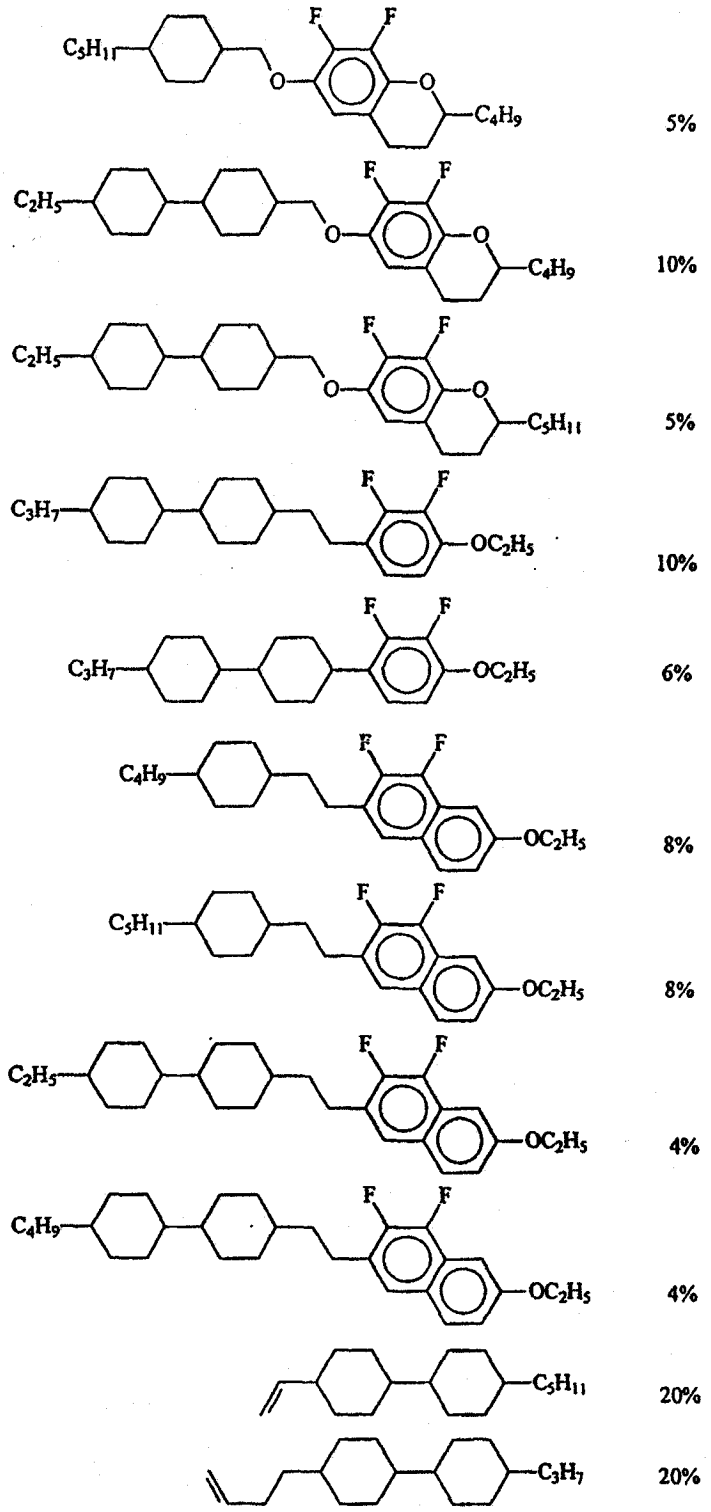


[0370] 实施例 21 液晶组合物的特性是 T_{N-I} :80℃，Δn :0.081，Δε :-3.3。

[0371] （实施例 22）液晶组合物的制备 (13)

[0372] 制备以下式表示的液晶组合物。

[0373]



[0374] 实施例 22 的液晶组合物的特性是 T_{N-I} :92℃，Δn :0.083，Δε :-3.7。

[0375] 使用实施例 19 ～ 22 所述的液晶组合物可以制造具有优异显示品位的液晶显示元件。

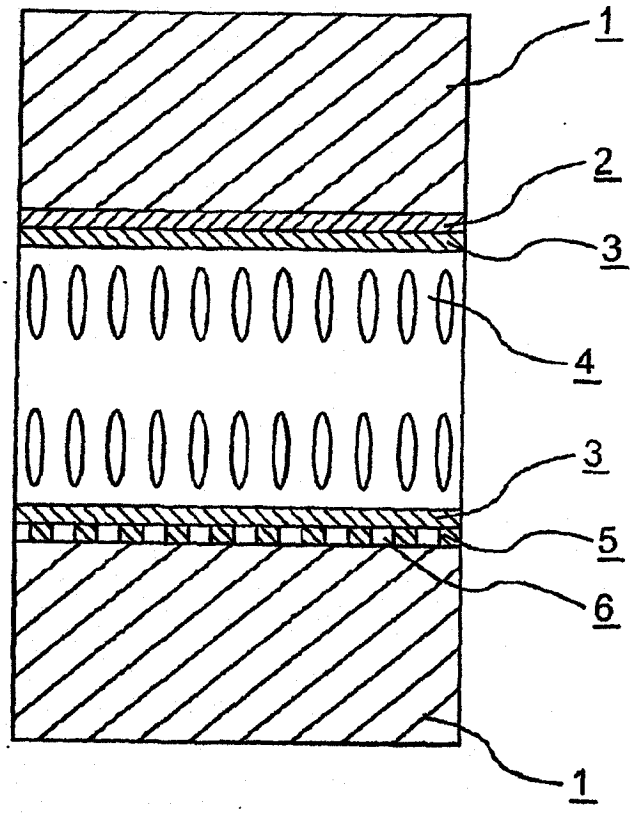


图 1

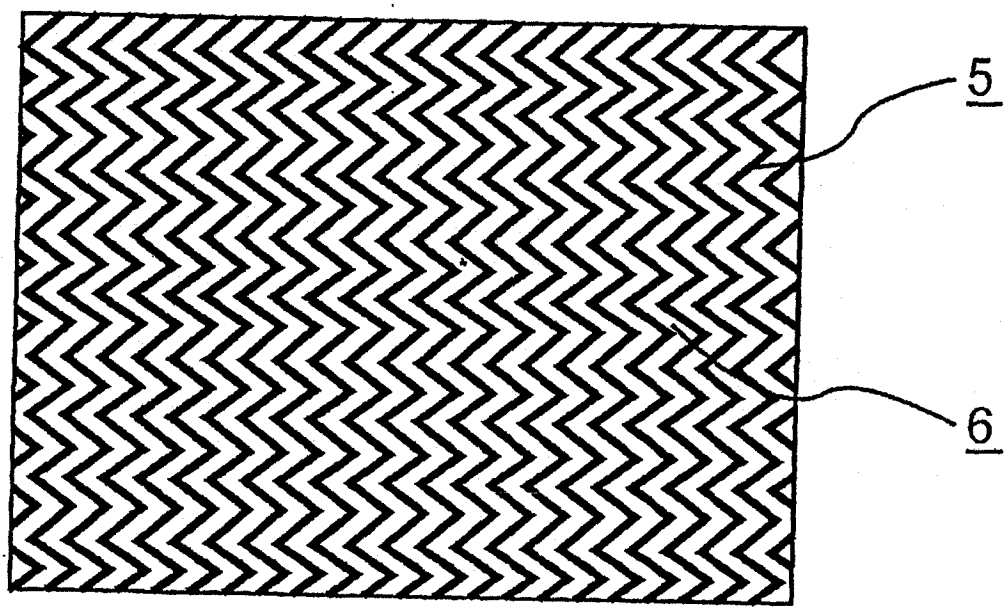


图 2

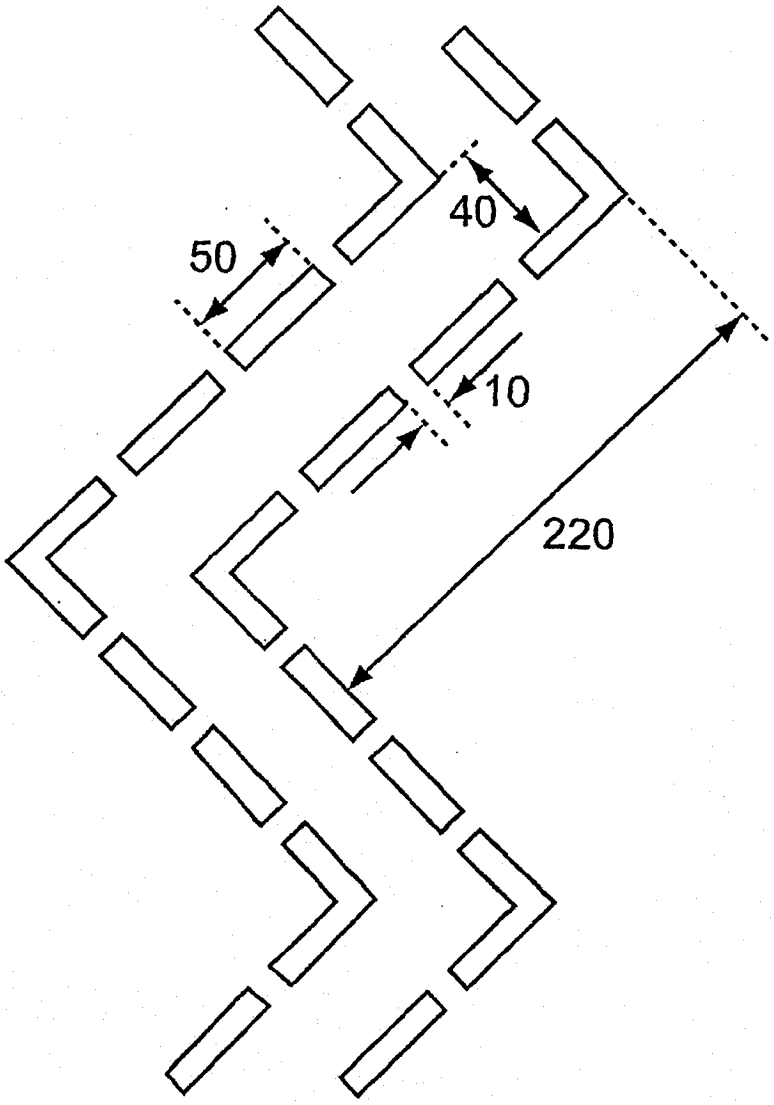


图 3